

**DRY TYPE TONER AND IMAGE FORMING METHOD USING THE DRY TONER****Publication number:** JP2004021126 (A)**Publication date:** 2004-01-22**Inventor(s):** HASHIMOTO AKIRA; MAGOME MICHIIHISA; NAKAMURA  
TATSUYA; OKADO KENJI**Applicant(s):** CANON KK**Classification:****- International:** G03G9/08; G03G9/083; G03G9/087; G03G15/02; G03G15/06;  
G03G15/08; G03G9/08; G03G9/083; G03G9/087; G03G15/02;  
G03G15/06; G03G15/08; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/083;  
G03G9/087; G03G15/02; G03G15/06; G03G15/08**- European:****Application number:** JP20020179151 20020619**Priority number(s):** JP20020179151 20020619**Also published as:**

JP3970104 (B2)

**Abstract of JP 2004021126 (A)****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dry type toner that hardly causes the wear of a member of an image forming device and maintains a stable image quality over a long period of time.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-21126

(P2004-21128A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

G03G 9/08

G03G 9/08 374

2H005

G03G 9/083

G03G 9/08 365

2H073

G03G 9/087

G03G 9/08 371

2H077

G03G 15/02

G03G 9/08 375

2H200

G03G 15/06

G03G 15/02 102

審査請求 未請求 請求項の数 37 O L (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-179151 (P2002-179151)

(22) 出願日

平成14年6月19日 (2002.6.19)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 橋本 昭

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

(72) 発明者 馬籠 道久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナー、該乾式トナーを用いた画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】画像形成装置の部材の摩耗が生じにくく、安定した画像を長期にわたり維持できる乾式トナーを提供する。

【解決手段】少なくとも結着樹脂、ワックスを含有するトナー粒子と、該トナー粒子の表面に付着した無機微粉体とからなり、平均円形度を0.970以上とし、有機揮発成分分析において、150℃における有機揮発成分量(Y)と100℃における有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上、Xが200ppm以下、Yが10~400ppmのトナーとする。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーにおいて、該トナーの平均円形度が0.970以上であり、ヘッドスペース法による該トナーの有機揮発成分分析において、該トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、該トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、Xが200ppm以下であり、Yが10~400ppmであることを特徴とする乾式トナー。

**【請求項2】**

前記乾式トナーのモード円形度が、0.99以上であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

**【請求項3】**

前記(Y/X)が2.0以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の乾式トナー。

**【請求項4】**

前記(Y/X)が3.0以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の乾式トナー。

**【請求項5】**

前記Xが100ppm以下であり、前記Yが20~200ppmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項6】**

前記トナー粒子は、少なくともスルホン酸基含有樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項7】**

前記乾式トナーは、結着樹脂100質量部に対してワックスを0.5~50質量部含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項8】**

前記乾式トナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に40~110℃の範囲に吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項9】**

前記乾式トナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に45~90℃の範囲に吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項10】**

前記乾式トナーのDSC曲線の吸熱ピークがトナー粒子に含有されるワックスに由来することを特徴とする請求項8または9に記載の乾式トナー。

**【請求項11】**

前記無機微粉体は、個数平均1次粒径4~80nmであり、疎水化処理されていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項12】**

前記無機微粉体は、個数平均1次粒径4~80nmであり、シリカ、酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも1種またはその複酸化物であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項13】**

前記無機微粉体は、少なくともシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の乾式トナー。

**【請求項14】**

前記無機微粉体は、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、またはその後に、シリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項13に記載の乾式トナー。

【請求項15】

前記トナー粒子の表面に前記無機微粉体以外の含遷移金属化合物が存在しないことを特徴とする請求項1乃至14のいずれか一項に記載の乾式トナー。

【請求項16】

前記含遷移金属化合物が磁性酸化鉄粒子であることを特徴とする請求項15に記載の乾式トナー。

【請求項17】

前記乾式トナーの磁場 $79.6 \text{ kA/m}$ における磁化の強さが $10 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることを特徴とする請求項16に記載の乾式トナー。

【請求項18】

表面に付着している無機微粉体を除去したトナー粒子表面のX線光電子分光分析(ESCA)による測定において、該トナー粒子の表面に存在する炭素元素の存在量(A)に対する鉄元素の存在量(B)の比(B/A)が0.001未満であることを特徴とする請求項16または17に記載の乾式トナー。

【請求項19】

前記トナー粒子の投影面積相当径をCとし、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断面観察における磁性酸化鉄粒子とトナー表面との距離の最小値をDとしたとき、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満足するトナー粒子が50個数%以上であることを特徴とする請求項18に記載の乾式トナー。

【請求項20】

前記トナー粒子は、結着樹脂100質量部に対して磁性酸化鉄粒子を10～200質量部含有することを特徴とする請求項16乃至19のいずれか一項に記載の乾式トナー。

【請求項21】

帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、  
帯電された像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、  
前記静電潜像を表面に保持する像担持体と、トナーを表面に担持するトナー担持体とを対向して配置することにより現像領域を形成し、該現像領域において前記乾式トナーを前記静電潜像に転移させてトナー像を像担持体上に形成する現像工程と、  
像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程と、  
を有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、  
前記トナーは、請求項1乃至20のいずれか一項に記載の乾式トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項22】

前記帯電部材が像担持体と当接部を形成して接触する接触帯電部材であり、該接触帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項23】

前記帯電工程において、当接部を形成する前記接触帯電部材の表面の移動速度と前記像担持体の表面の移動速度が、相対的速度差を有しつつ像担持体を帯電させることを特徴とする請求項21または22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】

前記帯電工程は、接触帯電部材と前記像担持体が互いに逆方向に移動しつつ像担持体を帯電させることを特徴とする21乃至23のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項25】

前記帯電工程において、接触帯電部材に直流電圧または $2 \times V_{t h}$  ( $V_{t h}$ : 直流電圧印加における放電開始電圧) (V) 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項21乃至24のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項26】

前記帯電工程において、接触帯電部材に直流電圧、または $V_{th}$  (V)未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項21乃至25のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項27】

前記像担持体は、光導電性物質を利用した感光体であることを特徴とする請求項21乃至26のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項28】

前記静電潜像形成工程において、像露光により像担持体に静電潜像を形成させることを特徴とする請求項21乃至27のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項29】

前記現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、像担持体面の移動速度に対し0.7～7.0倍の速度であることを特徴とする請求項21乃至28のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項30】

前記トナー担持体の表面粗度(Ra)は0.2～3.5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項21乃至29のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項31】

前記現像工程において、トナー担持体上に担持されるトナー層の厚さは5～50g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項21乃至30のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項32】

前記現像工程において、トナー担持体に当接して配置されたトナー層厚規制部材により、トナー担持体上に担持されたトナー量が規制されることを特徴とする請求項21乃至31のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項33】

前記トナー層厚規制部材は、弾性部材であることを特徴とする請求項32に記載の画像形成方法。

## 【請求項34】

前記現像工程において、トナー担持体上に担持されるトナーは、像担持体とトナー担持体との間隙よりも薄い厚さであることを特徴とする請求項21乃至33のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項35】

前記像担持体とトナー担持体とが一定の間隙を設けて対向するように配置されており、前記間隙が100～1000 $\mu$ mであることを特徴とする請求項21乃至34のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項36】

前記現像工程において、トナー担持体と像担持体との間に、少なくとも交流電界を現像バイアスとして印加して像担持体の静電潜像をトナーによって現像し、前記交流電界はピーク間の電界強度で $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  V/m、周波数100～5000 Hzであることを特徴とする請求項21乃至35のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【請求項37】

前記転写工程において、転写部材が転写時に転写材を介して像担持体に当接しており、像担持体上のトナー像を転写材に転写させることを特徴とする請求項21乃至36のいずれか一項に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法の如き画像形成方法に用いられる乾式トナー、及び該乾式トナーを用いる画像形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、磁性を有するトナー及び画像形成方法に関しては多くの提案がなされている。

【0003】

米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電潜像に接触せしめ現像するものである。この際、現像領域において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を、記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【0004】

静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が遅い、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有しており、実用上困難である。

【0005】

高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帯電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく、また、用いられる磁性トナーはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が多く露出しているため、摩擦帯電が不十分となりやすく帯電不良による画像不良などの問題があった。

【0006】

さらに、特開昭55-18656号公報等において、ジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーを極めて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを静電像に極めて近接して現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上に薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしている点で優れた方法である。しかしながら、絶縁性磁性トナーを用いる現像方法には、用いる絶縁性磁性トナーに関わる不安定要素がある。それは、絶縁性磁性トナー中には微粉末状の磁性酸化鉄粒子が相当量混合分散されており、該磁性酸化鉄粒子の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響し、結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性の変動或いは劣化を引き起こすというものである。

【0007】

従来の磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーを用いた場合に、上述した問題が生じてしまうのは、磁性トナーの表面に磁性酸化鉄粒子が露出していることがその大きな原因と考えられる。即ち、磁性トナーの表面に、トナーを構成する樹脂に比して相対的に抵抗の低い磁性酸化鉄粒子が露出することにより、トナー帯電性能の低下、トナー流動性の低下、その上、長期間の使用においては、トナー同士或いは規制部材との摺擦による磁性酸化鉄粒子の剥離に伴う画像濃度の低下やスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生などトナーの劣化などが引き起こされるのである。従来より、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関する提案は出されているが、いまだ改良すべき点を有している。

【0008】

一方、トナーは、結着樹脂、着色剤等を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーとして製造（粉碎法）されているが、トナーの微小粒径化には材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。この要求から、樹脂着色剤分散体を脆くするため、この樹脂着色剤分散体を実際に高速で微粉碎する場合に、広い粒径範囲の粒子が形成され易く、特に比較的大きな割合の微粒子（過度に粉碎された粒子）が含まれるという問題が生ずる。さらに、このように脆性の

高い材料は、複写機等において現像用トナーとして使用する際、しばしば、さらに微粉碎ないし粉化を受ける。

【0009】

また、粉碎法では、磁性酸化鉄粒子或いは着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因となる。さらに、粉碎法は、本質的に、トナーの表面に磁性酸化鉄粒子が露出してしまうため、トナーの流動性及び過酷環境下での帯電安定性にどうしても問題が残る。

【0010】

即ち、粉碎法においては、高精彩、高画質化で要求されるトナーの微粒子化に限界があり、それに伴い粉体特性、特にトナーの均一帯電性及び流動性が著しく減衰する。

【0011】

上述の様な粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、さらには上記の如き要求を満たすため懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合によるトナー（以後、重合トナー）は、トナーの微粒子化が容易に可能であり、さらには、得られるトナーの形状が球状であることから流動性に優れ、高画質化に有利となる。しかしながら、この重合トナー中に磁性酸化鉄粒子を含有することにより、その流動性及び帯電特性は著しく低下する。これは、磁性酸化鉄粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に露出しやすいためであり、この問題を解決するためには磁性酸化鉄粒子の表面特性の改質が重要となる。

【0012】

一方、重合トナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性向上のための表面改質に関しては、数多く提案されている。例えば、特開昭59-200254号公報、特開昭59-200256号公報、特開昭59-200257号公報、特開昭59-224102号公報等に磁性酸化鉄粒子の各種シランカップリング剤処理技術が提案されている。しかしながら、これらの処理によりトナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性はある程度向上するものの、磁性酸化鉄粒子表面の疎水化を均一に行うことが困難であるという問題があり、従って、磁性酸化鉄粒子同士の合一や疎水化されていない磁性酸化鉄粒子の発生を避けることができず、トナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性を良好なレベルにまで向上させるには不十分である。

【0013】

一方、本発明者らは、磁性酸化鉄粒子の表面を均一に疎水化処理することにより、磁性酸化鉄粒子をトナー粒子内部に均一に分散し、且つ、適度に内包化することで、従来にない優れた画像特性を有する磁性重合トナーが得られることを見出した。この磁性重合トナーは、磁性酸化鉄粒子がトナー表面に実質的に存在しないため、トナーの帯電性が安定しているだけでなく、トナーが接触する部材の磨耗が抑制され、画像形成装置自体も優れた耐久性を示す。従って、部材を構成する材料についても例えば従来よりも強度を落したより安価なものへの代替が可能となる。ところが、トナーの表面に付着させる外添剤の種類によっては、この様な部材構成で長時間にわたってプリントアウトを行なった場合に、部材の磨耗が生じるという問題があった。

【0014】

ところで、近年、生活空間、特に室内への有機揮発成分の排出量を削減する努力が様々な分野で行なわれている。プリンター、複写機、ファックス等の事務機器についても、機器から排出される有機揮発成分を低減する試みがなされており、トナー分野に関しても様々な提案がされている。例えば、特開平7-104514号公報、特開平7-104515号公報、特開平8-44110号公報、及び特開平10-142838号公報には有機揮発成分量を低減したトナーについて開示されている。

【0015】

特開平7-104514号公報及び特開平7-104515号公報には、有機揮発成分量を低減し、且つ、有機揮発成分の主たる成分がモノマー及び重合溶媒であるトナーが開示されている。しかし、該公報に記載されたトナーの有機揮発成分量は十分に低減されたものとはいえず、主成分が比較的低沸点のモノマーや重合溶媒であるため、高温でのプリ

ントアウトにおいては感光体ドラムへのトナー融着が生じる場合があり、定着器からの臭気を防止することも困難である。

【0016】

また、特開平8-44110号公報には、揮発成分量を低減した、特定の物性のワックスを含有するトナーが開示されている。該公報に従えば、ワックス成分の分散が良好なトナーを得ることができるが、例示されたトナーは磁性体を表面に有する粉砕トナーであり、前述した種々の問題点を有している。

【0017】

さらに、特開平10-142838号公報には、粉砕トナーを水中にて熱球形化して平均円形度を100～150とした、有機揮発成分が100ppm以下であるトナーが開示されている。しかし、該公報で使用されているトナー用結着樹脂はトナー原料として使用する段階ですでに有機揮発成分を除去したものであると考えられ、水中で加熱することにより有機揮発成分が除去できたというものではない。実際に、トナー用結着樹脂に含まれる有機揮発成分は一般に疎水性であり、界面活性剤を含有する水であっても加熱するのみでトナーから除去できるとは考え難い。従って、該公報の実施例に従ってトナーを作製しても、平均円形度を100～150とすることはできても、有機揮発成分量を100ppm以下とすることは必ずしも容易ではない。また、該公報では水に粉砕トナーを分散させる際に多量のポリビニルアルコールやドデシルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤を使用しており、その後の洗浄操作を行なってもこれらの分散剤がトナー表面に残存し、特に高温高湿下での帯電性に問題がある。さらに、熱球形化を行なっても、ジエチルサルチル酸亜鉛や磁性酸化鉄粒子がトナー表面に露出しているため、帯電の安定性や部材の磨耗、削れに関して問題がある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決することにある。即ち、本発明の目的は、画像形成装置の部材の磨耗が生じにくく、安定した画像を長期にわたり維持することができ、画像形成において揮発成分による臭気のない乾式トナー及び該乾式トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーにおいて、該トナーの平均円形度が0.970以上であり、ヘッドスペース法による該トナーの有機揮発成分分析において、該トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、該トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、Xが200ppm以下であり、Yが10～400ppmであることを特徴とする乾式トナーである。

【0020】

さらに本発明は、帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電された像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、前記静電潜像を表面に保持する像担持体と、トナーを表面に担持するトナー担持体とを対向して配置することにより現像領域を形成し、該現像領域において前記乾式トナーを前記静電潜像に転移させてトナー像を像担持体上に形成する現像工程と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程と、を有し、像担持体上に繰返して作像が行われる画像形成方法において、前記トナーは、前記本発明の乾式トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】

〔本発明のトナー〕

本発明のトナーの平均円形度は、0.970以上である。



## 【0022】

本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとして用いた場合には、円形度が非常に高いためにトナーが現像領域で細い穂を形成し、磁性トナー１個１個の帯電を均一にすることで、かぶりの非常に少ない良好な画像を得ることが可能である。

## 【0023】

平均円形度が0.970以上のトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。

## 【0024】

この際、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.99以上であることがより好ましい。モード円形度が0.99以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、転写性がより一層向上する。

## 【0025】

本発明における平均円形度及びモード円形度とは、粒子の形状を定量的に表現する指標として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度（ $a_i$ ）を下記式（I）により求め、さらに下記式（II）で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数（ $m$ ）で除した値を平均円形度（ $a_m$ ）と定義する。

## 【0026】

円形度（ $a_i$ ）＝ $L_0 / L$  （I）

## 【0027】

（式中、 $L_0$ は乾式トナー粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長を示し、 $L$ は乾式トナー粒子の投影像の周囲長を示す。）

## 【0028】

## 【数1】

$$\text{平均円形度（} a_m \text{）} = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad \text{（II）}$$

## 【0029】

また、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満、…0.990以上1.000未満及び1.000の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

## 【0030】

尚、本発明で用いる測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の概念を利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

## 【0031】

測定手順としては、以下の通りである。

## 【0032】

界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlに、トナー約5mgを分散させて分散液を調製し、超音波（20kHz、50W）を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/ $\mu$ lとして、前記装置により測定を行い、3 $\mu$ m以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

## 【0033】

本発明における平均円形度とは、トナーの凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.000を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

【0034】

本発明において、トナーの平均円形度を0.970以上とする方法としては、前述した懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する方法、単量体は溶解するがその樹脂は溶解しない溶媒中で、分散安定剤の存在下に単量体の重合を行なう分散重合法により球形のトナーを得る方法、粉砕法により製造したトナー粒子を熱により球形化する方法、トナー原料の熔融混合物或いは溶液を空气中に噴霧して球形のトナーを製造する方法など様々な方法で達成可能である。

【0035】

これらのトナーの製造方法のうち、噴霧による方法は球形のトナーが容易に得られるものの、得られたトナーの粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法は、球形のトナーが容易に得られ、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。また、粉砕トナーの平滑化及び球形化処理による製造方法では、平均円形度を0.970以上とすることは必ずしも容易ではなく、球形化処理に多大なコストが生じたり、処理工程によりトナー性能の低下が生じる場合がある。

【0036】

一方、懸濁重合法により本発明のトナーを製造する方法は、トナー粒子の円形度や円形度標準偏差の制御が非常に容易であり、特に好ましい製造方法である。

【0037】

また、本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとする場合には、均一に表面が疎水化処理された磁性酸化鉄粒子をトナー原料として用いれば、トナー粒子表面に実質的に磁性酸化鉄粒子が露出していない、磁性酸化鉄粒子がトナー粒子内部に内包化されたトナーを得やすいため、トナーと接触する部材、例えば感光ドラムや定着ローラー、定着フィルムなどの削れや磨耗が抑制されるという点でも、懸濁重合法は特に有利な製造方法である。

【0038】

本発明のトナーは、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分分析において、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、且つ、前記Xが200ppm以下であり、前記Yが10~400ppmであることが必須である。

【0039】

本発明のトナーの有機揮発成分量の定量は、ヘッドスペース法を用いて行われる。ヘッドスペース法とは、トナーを密閉容器中に封入して一定温度で、一定時間加熱して試料と気相間を平衡状態にした後、密閉容器内の気相部のガスをガスクロマトグラフに注入し、揮発成分を定量するというものである。この際、ガスクロマトグラフの検出器としてFID(水素イオン化検出器)を用いて有機揮発成分を検出する。従来よりトナー中の揮発成分の分析方法として、トナーを溶媒に溶解してガスクロマトグラフに注入し定量する方法が知られているが、この方法では溶媒ピークに揮発成分のピークが埋没してしまうため、トナーの有機揮発成分の定量法としては不適である。

【0040】

本発明のトナーは以下に記述する測定条件において、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)の比(Y/X)が1.5以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上である。

【0041】

本発明者らはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が実質的に存在せず、しかも重合法により

得られた球形の磁性トナーの耐久性について検討を行った結果、ある種の外添剤との組み合わせでは、トナー形状が球形であるがためにトナー粒子とトナーが接触する部材とが外添剤を介して一点に集中して接触してしまうため、表面に磁性酸化鉄粒子が露出をしていなくとも部材の磨耗を生じやすいことが明らかとなった。また、この部材の磨耗はトナー粒子表面からの外添剤の遊離が多いトナーほど顕著になり、多数枚プリントアウトした際に生じてくる外添剤の遊離は、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)と相関があり、その量が多いほど外添剤が遊離しやすく、部材の磨耗も促進されることが明らかとなった。また一方で、定着時においては、トナー粒子表面に付着している外添剤は速やかに除去されてトナー粒子表面が露出され、熱ローラ等の熱源面とトナー粒子表面が直接接触した方が、熱源からトナー粒子への熱伝達が良いとあり、少ない熱量で紙に定着できるので好ましいと言えるが、本発明者らの検討によりトナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)が多いほど、トナー粒子表面の外添剤は定着時に熔融しかけたトナー粒子の表面から内部へ埋没しやすく、優れた定着性が発現されるということが明らかとなった。

#### 【0042】

従って、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)は部材の磨耗という観点からは少ない方が好ましく、トナーの加熱温度150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)は定着性の観点から多い方が好ましいと言え、本発明者はこれらの相対量について検討を重ねた結果、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であることが必須であるという結論を得た。

#### 【0043】

また、それぞれの条件における有機揮発成分量の絶対量について検討を行った結果、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)は200ppm以下であることが外添剤の遊離防止、部材の磨耗防止の観点から必要であり、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)については、多いほど定着性は良好となるものの、ある一定値以上ではその効果は頭打ちとなり、また、あまり多すぎるとトナーの帯電性に問題を生じたり、定着器からの臭気の原因ともなり得るので、その量(Y)はトルエンに換算して10～400ppmの範囲にあることが必要であり、20～200ppmが特に好ましい範囲であることが判明した。

#### 【0044】

本発明のトナーは、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、且つ、前記Xが200ppm以下であり、前記Yが10～400ppmであることが必須であるが、これは様々な方法により達成可能である。例えば重合トナーの製造の場合には、重合条件の調整により残留モノマー、ベンズアルデヒド、重合開始剤残渣等の残存量を調節する、また、重合終了後に蒸留を行ないトナー中のこれらの揮発成分を水とともに留去して残存量を調節する、さらに、気流乾燥や真空乾燥によりトナー中の揮発成分量を調整する等、従来から知られている方法に加えて、溶剤によりトナー粒子を洗浄することによりトナー中の揮発成分量を調整するという方法等、様々な方法が採用できる。

#### 【0045】

尚、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分量の定量は以下のようにして測定すればよい。

#### 【0046】

ヘッドスペース用バイアル瓶(容積22ml)にトナー300mgを精秤し、クリンバー

を用いてクリンピキャップとテフロン（登録商標）コーティングされた専用セプタムでシールする。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、以下の条件で分析を行なう。そして、得られたGCチャートのピークの総面積値をデータ処理により算出する。尚、この際、トナーを封入していない空のバイアルもブランクとして同時に測定し、例えばセプタムから揮発する有機揮発成分等、ブランクの値についてはトナー測定データから差し引く。尚、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量は、バイアルの中にトルエンのみを精秤したものを数点（例えば0.1 $\mu$ l、0.5 $\mu$ l、1.0 $\mu$ l）準備し、トナーサンプルの測定を行なう前に下記分析条件にてそれぞれ測定を行なった後、トルエンの仕込み量とトルエン面積値から検量線を作成し、この検量線を元にトナーの有機揮発成分の面積値をトナー質量を基準としたトルエンの質量に換算すればよい。

【0047】

<測定装置>

ヘッドスペースサンプラー：HEWLETT PACKARD 7694

オープン温度：100℃及び150℃

サンプル加熱時間：60分

サンプル ループ（Ni）：1ml

ループ温度：170℃

トランスファーライン温度：190℃

加圧時間：0.50分

LOOP FILL TIME：0.01分

LOOP EQ TIME：0.05分

INJECT TIME：1.00分

GCサイクル時間：80分

キャリアーガス：He

GC：HEWLETT PACKARD 6890GC（検出器：FID）

カラム：HP-1（内径0.25 $\mu$ m $\times$ 30m）

キャリアーガス：He

オープン：35℃で20分ホールド、20℃/分で300℃まで昇温20分ホールド。

INJ：300℃

DET：320℃

スプリットレス、コンスタントプレッシャー（20psi）モード

【0048】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーであり、無機微粉体を除去したトナー粒子の表面に、含遷移金属化合物が実質的に存在していないことが好ましい。本発明のトナーは着色剤を必須成分として含有するが、例えば、着色剤として磁性酸化鉄粒子や銅フタロシアニンをトナー粒子に含有させる場合、トナー表面には含遷移金属化合物であるこれらの着色剤が実質的に露出していない状態が好ましい。トナー表面に含遷移金属化合物である着色剤が露出した状態であると、安定した帯電性が得られず、画像形成装置の部材の磨耗や削れも生じやすい。

【0049】

ここでトナー粒子の表面に含遷移金属化合物が実質的に存在していないとは、例えば磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの場合、後述するX線光電子分光分析により測定されるトナー粒子の表面に存在する炭素元素の含有量（A）に対する鉄元素の含有量（B）の比（B/A）が、0.001未満である状態をいう。

【0050】

本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させる場合には、トナー粒子が高い帯電量を持つことが好ましく、そのためには表面に電荷のリークサイトとなる磁性酸化鉄粒子が露出していないことが必要である。さらにはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が露出している磁性トナーを用いた場合、露出した磁性酸化鉄粒子による感光体等の部材の削れがより顕著となって現れやすい。しかしながら、上述の如き（B/A）が0.001未満である、即

ち、磁性酸化鉄粒子がトナー粒子表面に実質的にほとんど露出していない磁性トナーを用いれば、感光体の削れを著しく低減させることが可能となる。無論、接触転写工程を組み合わせた画像形成方法においてもその効果は絶大であり、非常に高精細な画像を長期に渡って得ることが可能である。さらには $(B/A)$ を0.0005未満とすれば、高画質及び耐久安定性が格段に向上することからより好ましい。

【0051】

尚、本発明のトナーが磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの場合、磁性トナー粒子表面に存在する炭素元素の含有量 $(A)$ に対する鉄元素の含有量 $(B)$ の比 $(B/A)$ は、ESCA(X線光電子分光分析)により表面組成分析を行い算出することができる。

【0052】

本発明における、ESCAの装置及び測定条件は、下記の通りである。

**使用装置：PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置**

**測定条件：X線源 MgK $\alpha$  (400W)**

**分光領域 800 $\mu$ m $\phi$**

【0053】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出する。

【0054】

尚、本測定は表面に付着している無機微粉体を除去したトナー粒子について分析を行なう。具体的には、トナーをイソプルピルアルコール等のトナー粒子を溶解しない溶媒中に入れて超音波洗浄し、トナー粒子とトナー粒子表面に付着している無機微粉体を溶媒中で分離した後、磁石等を用いながらデカンテーションを繰り返して行なって、上澄み液とともに無機微粉体を除去し、残ったトナー粒子を乾燥しESCAの測定を行なう。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

【0055】

本発明においてトナーを磁性トナーとするためトナー粒子に含有させる磁性粉体としては、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の磁性酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケル等の金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属の合金及びその混合物が挙げられる。

【0056】

これらの中でも、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含んでもよい四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄等の磁性酸化鉄を主成分とするものが特に好ましく、これらを1種または2種以上併用して用いられる。これら磁性酸化鉄は、モース硬度が5~7のものが好ましい。

【0057】

磁性酸化鉄粒子の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球形、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。こういった磁性酸化鉄粒子の形状はSEM(走査型電子顕微鏡)などによって確認することができる。

【0058】

また、本発明における磁性酸化鉄粒子の磁気特性としては、磁場795.8kA/m下で飽和磁化が10~200Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化が1~100Am<sup>2</sup>/kg、抗磁力が1~30kA/mであるものが好ましく用いられる。

【0059】

本発明において磁性酸化鉄粒子の磁気特性は、振動型磁力計「VSMP-1-10」(東英工業社製)を用いて、25℃の室温にて外部磁場796kA/mで測定する方法により実施可能である。

## 【0060】

本発明のトナーが磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの場合、用いられる磁性酸化鉄粒子の体積平均粒径としては0.01~1.0 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mが好ましい。体積平均粒径が0.01 $\mu$ m未満の場合、黒色度の低下が顕著となり、白黒用トナーの着色剤としては着色力が不十分となるうえに、磁性酸化鉄粒子の凝集が強くなるため、分散性が悪化する傾向となる。一方、体積平均粒径が1.0 $\mu$ mを超えてしまうと、一般の着色剤と同様に着色力が不足するようになる。加えて、特に小粒径トナー用の着色剤として使用する場合、個々のトナー粒子に同個数の磁性酸化鉄粒子を分散させることが確率的に困難となり、分散性が悪化しやすい。

## 【0061】

尚、磁性酸化鉄粒子の体積平均粒径は、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて測定できる。具体的には、測定するトナーの粉体サンプルをTEMで観察し、視野中の100個の磁性酸化鉄粒子の粒径を測定して、体積平均粒径を求める。

## 【0062】

前述のTEMによる具体的な観察方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が例示される。

## 【0063】

また、本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ、懸濁重合法により製造する場合には、用いる磁性酸化鉄粒子はその粒子表面が予め疎水化処理されていることが好ましく、磁性酸化鉄粒子の粒子表面を疎水化する際、水系媒体中で、磁性酸化鉄粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いると、磁性酸化鉄粒子の表面が均一、且つ、適度に疎水化処理されるため特に好ましい。この疎水化処理方法は気相中で乾式処理する方法よりも、磁性酸化鉄粒子同士の合が生じにくく、また疎水化処理による磁性酸化鉄粒子間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理される。

## 【0064】

カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性酸化鉄粒子表面を処理する方法は、クロロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では磁性酸化鉄粒子同士が合一しやすくて、良好な処理が困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

## 【0065】

本発明に用いる磁性酸化鉄粒子の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式(1)で表されるものである。

## 【0066】



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1~3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1~3の整数を示す。ただし、m+n=4である。〕

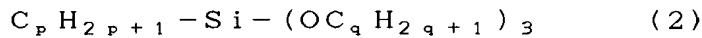
## 【0067】

上記一般式(1)で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

## 【0068】

特に、下記一般式(2)で表されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で磁性酸化鉄粒子を疎水化処理するのが良い。

## 【0069】



[式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す]

## 【0070】

上記式におけるpが2より小さいと疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性酸化鉄粒子の露出を抑制するのが難しくなる。また、pが20より大きいと疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄粒子を十分に分散させることが困難になり、カブリや転写性が悪化傾向となる。

## 【0071】

また、qが3より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。特に、式中のpが2～20の整数(より好ましくは、3～15の整数)を示し、qが1～3の整数(より好ましくは、1または2の整数)を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが良い。

## 【0072】

その処理量は、磁性酸化鉄粒子100質量部に対して、0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部とするのが良い。

## 【0073】

本発明において「水系媒体」とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調製剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。

## 【0074】

界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水100質量部に対して0.1～5質量部添加するのが良い。pH調製剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられる。有機溶剤としては、メタノール等が挙げられ、水に対して0～500%添加されてもよい。

## 【0075】

磁性酸化鉄粒子の表面処理方法として水系媒体中でカップリング剤で処理するには、水系媒体中で適量の磁性酸化鉄粒子及びカップリング剤を攪拌する方法が挙げられる。例えば、攪拌羽根を有する混合機(具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置)で、磁性酸化鉄粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分に行うのがよい。

## 【0076】

こうして得られる表面処理された磁性酸化鉄粒子は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、重合トナー用の材料として用いた場合、トナー粒子中への分散性が非常に良好である。しかもトナー粒子表面からの露出が無く、ほぼ球形に近い重合トナーが得られる。

## 【0077】

上述のカップリング剤で表面処理された磁性酸化鉄粒子を用いることにより、円形度が0.970以上、さらにはモード円形度が0.99以上で、ESCAにより測定されるトナーの表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が0.001未満という磁性トナーを得ることが可能となり、このトナーを本発明の画像形成方法で用いると高画質の安定化が達成できる。さらには、(B/A)を0.0005未満とすれば、高画質及び耐久安定性が格段に向上する。

## 【0078】

本発明に用られる磁性酸化鉄粒子は、結着樹脂100質量部に対して、10～200質量部を用いることが好ましい。さらに好ましくは20～180質量部を用いることが良い。

10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を越えると、トナー担持体への磁力による保持力が強まり現像性が低下したり、個々のトナー粒子への磁性酸化鉄粒子の均一な分散が難しくなるだけでなく、定着性が低下してしまうことがある。

【0079】

本発明のトナーは、磁性酸化鉄粒子以外の公知の他の着色剤を含有させても良い。この際に使用可能な着色剤としては、公知の染料及び顔料が挙げられる。これらの着色剤は、単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。また、これらの磁性酸化鉄粒子以外の着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1～20質量部を用いることが好ましく、1質量部よりも少ないと着色力が不足し、20質量部よりも多いと定着性が悪化することがある。

【0080】

磁性酸化鉄粒子以外の着色剤としては、例えば、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラックなどの他、以下に示すシアン着色剤、マゼンタ着色剤及びイエロー着色剤が挙げられる。

【0081】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0082】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノ化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0083】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48;2、48;3、48;4、57;1、81;1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0084】

尚、これらの着色剤は、上記磁性酸化鉄粒子と同様に、表面が疎水化処理されたものを用いても良い。また、適宜洗浄、乾燥等を行うことにより、磁性酸化鉄粒子については疎水化に用いた疎水化処理剤の残渣や不純物等を除去することにより、本発明のトナーの有機揮発成分量を調整することが可能である。

【0085】

本発明のトナーのトナー粒子の構成材料である結着樹脂は、従来公知の材料から任意に選択されるが、一例を挙げれば、スチレン-アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0086】

上記結着樹脂のガラス転移点温度(T<sub>g</sub>)は、50～70℃であることが好ましく、50℃よりも低いとトナーの保存性が低下し、70℃よりも高いと定着性に劣る傾向がある。

【0087】

結着樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、後述するワックスの示差熱分析による吸熱ピークと同様に測定することができる。即ち、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、パーキンエルマー社製のDSC-7を用いて、「ASTMD3418-8」に準じて行う。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用い



る。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/分で測定を行うことにより実施可能である。

【0088】

本発明のトナーは粉碎法によっても製造可能であるが、トナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子などの含遷移金属化合物が存在しないことが好ましいため、重合法により本発明のトナーを得る方がより簡便で好ましい。重合法により本発明のトナーを得る場合には、重合性単量体とワックス及び着色剤を少なくとも含有する重合性組成物を重合することにより得ることができる。この際使用できる重合性単量体としては、スチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体から任意に選択される。上記単量体は十分に精製されたものを用いることにより、トナーの有機揮発成分量を調整することが可能である。

【0089】

また、本発明においては、トナーの加熱温度が150℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)を1.5以上とし、且つ、Xを200ppm以下、Yを10~400ppmとするために、必要に応じて開始剤の分解物(例えば過酸化ベンゾイルの分解により生じる安息香酸やt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの分解により生じる2-エチルヘキサン酸)を重合反応と同時に、或いは後工程において除去することができる。その場合、開始剤分解物の除去手段としては蒸留、乾燥、洗浄等の様々な方法が用いられ、例えば分解物が安息香酸などのカルボン酸である場合には、重合反応中、或いは重合が実質的に終了した時点で系のpHを炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどでアルカリ性にするにより、分解物であるカルボン酸をカルボン酸塩として水相に溶出させてトナーから除去する方法が採用できる。

【0090】

本発明に係わるトナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に40~110℃、より好ましくは45~90℃に吸熱ピークを有することが好ましい。

【0091】

転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着が一般に良く用いられる。

【0092】

体積平均粒径が10μm以下のトナーを用いれば、非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。

【0093】

しかしながら、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に40~110℃の範囲に吸熱ピークを有するようにトナーを設計すると、高解像性と耐オフセット性を両立させつつ感光体の削れを防止することが可能となる。トナーの前記吸熱ピークが40℃よりも小さいと耐保存安定性や帯電性に問題が生じる場合があり、該吸熱ピークが110℃よりも大きいと感光体の削れを防止することが困難となる場合がある。

【0094】

示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に吸熱ピークを4

0～110℃の範囲に発現させる方法としては様々な方法があるが、例えばトナーを製造する際に、後述する従来公知のワックスを原材料の一部として使用することにより容易に達成可能である。

【0095】

尚、トナーやワックスの吸熱ピーク温度の測定は、ASTM D 3418-8に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製「DSC-7」を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。また、前記したように、上記測定装置によって、結着樹脂成分等のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を測定することもできる。

【0096】

本発明のトナーに使用可能なワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシユ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、またはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられるが、いずれも示差熱分析における吸熱ピークが、40～110℃、さらには45～90℃であるものが好ましい。また、当該ワックスの洗浄、蒸留、乾燥等を行なうことにより、トナーの有機揮発成分量を調整することが可能であり、例えば比較的低沸点の不純物を蒸留により除去することも好適に行なわれる。

【0097】

本発明のトナーに用いられるワックスは、結着樹脂100質量部に対して0.5～50質量部の範囲の含有量であることが好ましい。含有量が0.5質量部未満では低温オフセット抑制効果が充分でなく、50質量部を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる可能性がある。

【0098】

本発明のトナーは、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料或いはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸またはカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも高分子型化合物はトナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)を所望の範囲とし易いので好適に利用される。

【0099】

また、負帯電性トナーを得たい場合には、高分子型化合物の中でも特にスルホン酸基含有樹脂、例えばスチレンとアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の共重合体、スチレン、n-ブチルアクリレート、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の3元系共重合体や、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の3元系共重合体などが好適に使用される。

【0100】

また、上記荷電制御剤の再結晶、洗浄、再沈殿、分別、乾燥等を行なうことによりトナーの有機揮発成分量を調整することも可能であり、例えば荷電制御剤に含まれる原料、溶媒等の不純物を除去することも好適に行なわれる。

【0101】

荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0102】

本発明の乾式トナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナー層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0103】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粉体を有する。

【0104】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粉体はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在する。

【0105】

本発明に用いられる無機微粉体は、好ましくは個数平均1次粒径が4～80nmである。無機微粉体の個数平均1次粒径が80nmよりも大きい場合、或いは80nm以下の無機微粉体が添加されていない場合には、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等の問題を避けられないことがある。無機微粉体の個数平均一次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粉体の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体の現像、像担持体或いは現像担持体等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには無機微粉体の個数平均1次粒径は6～35nmであることがより好ましい。

【0106】

本発明において、無機微粉体の個数平均1次粒径の測定法は、SEMにより拡大撮影したトナーの写真で、さらにSEMに付属させたXMA(X線分光分析)等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉体の1次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることで得られる。

【0107】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粉体またはその複酸化物などが使用できる。シリカの複酸化物としては、例えば、ケイ酸微粉体が挙げられる。

【0108】

ケイ酸微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0109】

本発明において、個数平均1次粒径が4～80nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.1～5.0質量部であることが好ましい。添加量が0.1質量部未満ではその効果が十分ではなく、5.0質量部以上では定着性が悪くなることもある。

## 【0110】

本発明における無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。

## 【0111】

トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、トナー飛散が起こり易くなる。

## 【0112】

無機微粉体を疎水化処理する疎水化処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

## 【0113】

その中でも、上記シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体を疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものを磁性トナー粒子に用いると、高温環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上でよい。

## 【0114】

そのような無機微粉体の処理条件としては、例えば第一段反応として上記疎水化処理剤でシリル化反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させて疎水化処理した後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成する方法が挙げられ、それによりさらに疎水性を高めることができる。より好ましい処理方法として、第一段反応としてシラン化合物を疎水化処理剤として用い、第二段反応にシリコンオイルで処理する方法が挙げられる。

## 【0115】

シリコンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。或いは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解或いは分散せしめた後、無機微粉体を加えて混合し、溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

## 【0116】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が10～200,000mm<sup>2</sup>/sのものが、さらには3,000～80,000mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。10mm<sup>2</sup>/s未満では、無機微粉体に安定性が無く、熱及び機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000mm<sup>2</sup>/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

## 【0117】

このようなシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

## 【0118】

シリコンオイルの処理量は、無機微粉体100質量部に対し、1～23質量部、好ましくは5～20質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずることがある。

## 【0119】

無機微粉体を処理するための上記シラン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザンなどの有機ケイ素化合物等が挙げられる。

## 【0120】

本発明で用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が20～

300m<sup>2</sup>/gの範囲のものが好ましい。

【0121】

比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することにより得ることができる。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

【0122】

また、本発明のトナーは、クリーニング性向上等の目的で、1次粒径が30nmを超える（好ましくは比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満）、より好ましくは1次粒径が50nm以上（好ましくは比表面積が30m<sup>2</sup>/g未満）の球形に近い無機微粒子または有機微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。具体的には、例えば、球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0123】

さらに、本発明のトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内でさらに他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、或いは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、或いは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機及び／または無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることが可能である。

【0124】

尚、無機微粉体やその他の添加剤の洗浄、乾燥等を行なうことにより本発明のトナーの有機揮発成分量を調整することも可能であり、例えば疎水化処理剤の残渣や不純物等を除去することも好適に行なわれる。

【0125】

本発明において、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させて磁性トナーとして用いる場合、該トナー粒子の投影面積相当径をCとし、TEMを用いたトナーの断面観察における磁性酸化鉄粒子とトナー表面との距離の最小値をDとしたとき、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の粒子数が50%以上であることが好ましく、より好ましくは65%以上、望ましくは75%以上である。

【0126】

$D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子数が50%未満の場合には、過半数のトナー粒子において少なくとも $D/C = 0.02$ 境界線よりも外側には磁性酸化鉄粒子が全く存在しないことになる。この場合、仮にトナー粒子を球形として想定すると、1つのトナー粒子を全空間とした場合に磁性酸化鉄粒子が存在しない空間は、トナー粒子の表面側に少なくとも11.5%は存在することになる。実際には、最近接位置に磁性酸化鉄粒子が均一に整列してトナー粒子内部に内壁を作るように存在するわけではないので12%以上になることは明らかである。このような粒子から構成される磁性トナーにおいては、多数枚のプリントアウトの際にトナーのチャージアップによるカブリの悪化や画像能度の低下が生じやすく、その傾向は特に低湿環境下で顕著となる。

【0127】

本発明において、TEMによる具体的な $D/C$ の測定方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後に温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、或いは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

【0128】

該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下の通りである。

【0129】

TEMにて $D/C$ を決定するための粒子は、顕微鏡写真での断面積から円相当径を求め、その値が数平均粒径の±10%の幅に含まれるものを該当トナー粒子とし、その該当トナー粒子について、磁性酸化鉄粒子表面と該トナー粒子表面との距離の最小値（D）を計測

し、 $D/C$ を計算する。こうして計算された $D/C$ 値が0.02以下の粒子の割合を、下記式(III)により求めるものと定義する。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万～2万倍の倍率が好適である。

【0130】

本発明では、透過型電子顕微鏡(日立製H-600型)を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察・測定する。後述する実施例においても同様に測定できる。

【0131】

【数2】

$D/C \leq 0.02$ を満足するトナー粒子の割合(%)

$$= \frac{\begin{array}{l} \text{該当トナー粒子のうち、} \\ D/C \leq 0.02 \text{を満足するトナー粒子数} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{円相当径が数平均粒径} \pm 10\% \text{に} \\ \text{該当するトナー粒子の全数} \end{array}} \times 100 \quad (\text{III})$$

【0132】

本発明で、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の割合を50%以上とするには、磁性酸化鉄粒子中に含まれる粒径0.03～0.1 $\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子や0.3 $\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナー粒子の比率を小さくしたり、磁性酸化鉄粒子の表面処理剤の種類や処理の均一性を制御することなどが挙げられる。

【0133】

本発明において、さらに高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、トナーの体積平均粒径が3～10 $\mu\text{m}$ 、さらには4～8 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。体積平均粒径が3 $\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下することからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。

【0134】

また、トナーの体積平均粒径が10 $\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと8 $\mu\text{m}$ 以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。より安定した帯電性と現像性を維持するためには、トナーの体積平均粒径が4 $\mu\text{m}$ 以上8.0 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0135】

本発明のトナーの個数分布における変動係数は35%以下であることが好ましい。変動係数が35%を超えると、感光体表面、トナー層厚規制部材等への融着が起きやすく、画像欠陥を生じることがある。尚、トナー粒子の個数分布における変動係数S1は下式(IV)から算出される。

【0136】

$$\text{変動係数 } S1 = (S/D1) \times 100 \quad (\text{IV})$$

(式中、Sはトナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D1は個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径( $\mu\text{m}$ )を示す。)

【0137】

ここで、トナーの体積平均粒径及び個数平均粒径及び粒度分布は「コールターカウンターTA-II型」または「コールターマルチサイザー」(コールター社製)等種々の方法で測定可能である。本発明においては、「コールターマルチサイザー」(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及び「PC9801パーソナルコンピュータ」(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用い

て1%NaCl水溶液を調整する。例えば、「ISOTON R-II」(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、2 $\mu$ m以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。

【0138】

それから、本発明に係るところの体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径(D4:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)、個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径(D1)と個数変動係数(S1)を求めることができる。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

【0139】

また、本発明のトナーを、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させた磁性トナーとして用いる場合は、該磁性トナーの磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さは10~50Am<sup>2</sup>/kg(emu/g)であることが好ましい。

【0140】

磁性トナーは、現像装置内に磁気力発生手段を設けることでトナーの漏れを防止でき、トナーの搬送性或いは攪拌性を高められる。また、トナー担持体上に磁力が作用するように磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーが穂立ちを形成するためにトナーの飛散を防止することが容易となる。

【0141】

本発明において磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は、磁性酸化鉄粒子の磁気特性を表わす量としては、磁気飽和における磁化の強さ(飽和磁化)が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場における磁性トナーの磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性トナーが適用される場合、磁性トナーに作用する磁場は、画像装置外への磁場の漏洩を大きくしないため或いは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場の代表的な値として磁場79.6kA/m(1000エルステッド)を選択し、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定した。

【0142】

このような磁性トナーを得る手段としては、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させ、磁性酸化鉄粒子の添加量を調整すれば良い。トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10Am<sup>2</sup>/kg未満であると、上記の効果が得られず、トナー担持体上に磁力を作用させるとトナーの穂立ちが不安定となり、トナーへの帯電付与が均一に行えないことによるカブリ、画像濃度ムラ等の画像不良を生じ易くなる。磁性トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが50Am<sup>2</sup>/kgよりも大きいと、トナーに磁力を作用させると磁気凝集によりトナーの流動性が著しく低下し、転写性が低下することで転写残トナーが増加したり、トナー粒子に含有させる磁性酸化鉄粒子量が多いために、定着性が低下する。

【0143】

本発明においては、トナーを重合法、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては、単量体、着色剤、ワックス、必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する水系媒体(例えば水相)中に適当な攪拌器を用いて分散し、同時に重合開始剤を用いて懸濁重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られる重合トナーは、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、円形度が0.970以上という本発明に必須な物性要件、さらにはモード円形度が0.99以上というより好ましい物性を満たすトナーが得られやすく、さら

にこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0144】

次に本発明に関わる重合トナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。重合トナーの製造法においては、前述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより、直接的にトナー粒子が得られる。

【0145】

本発明のトナーを重合により製造する際には、前記重合性単量体から構成される単量体組成物に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレン或いはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、或いはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、或いはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その重量平均分子量は5,000以上が好ましく用いられる。分子量5,000未満、特に4,000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起り易くなり好ましくない。また、極性重合体としては特にポリエステル系の樹脂が好ましい。

【0146】

また、材料の分散性や定着性、或いは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体組成物中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

【0147】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1～20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部以上添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる傾向がある。

【0148】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を、単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

【0149】

本発明のトナーを重合法により製造する場合は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、単量体100質量部に対して、0.001～5質量部である。

【0150】



ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

#### 【0151】

また、本発明においては、本発明にかかるトナーの有機揮発成分量の限定 ( $Y/X \geq 1.5$ ,  $X \leq 200 \text{ ppm}$ ,  $Y = 10 \sim 400 \text{ ppm}$ ) を満たすために、十分に精製された架橋剤を用いることが好ましく、例えばジビニルベンゼンを架橋剤として用いる場合、有機揮発成分となり得るジエチルベンゼンを数%含有する通常市販されているものを使用するよりも、十分に精製を行なったジビニルベンゼンを用いる方が好ましい。

#### 【0152】

本発明のトナーを懸濁重合法により製造する場合は、上述の重合性単量体中に着色剤、ワックス、必要に応じて可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、その他の添加剤を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。このとき、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。

#### 【0153】

トナーを重合法により製造する場合は、重合開始剤を使用することが好ましいが、重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加すると同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体或いは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。

#### 【0154】

重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤等様々なものを使用できるが、特にトナーの加熱温度が100℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)の少ないトナーを得るためには過酸化物系重合開始剤が好適である。使用できる過酸化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアシルパーオキシaid、パーオキシケタール、ケトンパーオキシaid、ハイドロパーオキシaid、ジアシルパーオキシaidが挙げられ、無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられ、具体的には、 $t$ -ブチルパーオキシアセテート、 $t$ -ブチルパーオキシラウレート、 $t$ -ブチルパーオキシピバレート、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート、 $t$ -ブチルパーオキシネオデカノエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシアセテート、 $t$ -ヘキシルパーオキシラウレート、 $t$ -ヘキシルパーオキシピバレート、 $t$ -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシイソブチレート、 $t$ -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $t$ -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 $t$ -ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 $t$ -ブチルパーオキシ-m-トルオイルベンゾ

エート、ビス(トープチルパーオキシ)イソフタレート、トープチルパーオキシマレックアジッド、トープチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル;ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド;ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-トープチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート;1, 1-ジ-トープチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-ト-ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-トープチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ジ-トープチルパーオキシブタンなどのパーオキシケタール;ジ-トープチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、トープチルクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド;その他としてトープチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が例示される。

#### 【0155】

尚、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上用いることもできる。

#### 【0156】

本発明で使用される重合開始剤は、単量体100質量部に対し0.5~20質量部の添加量で重合反応を行なうと、分子量1万~10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。

#### 【0157】

また、本発明のトナーを重合法により製造する場合において使用される分散安定剤としては、公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤を用いると、画像欠陥の原因となり得る超微粒子の生成が抑制され、反応温度を変化させても分散安定性が良好であり、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

#### 【0158】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2~20質量部を単独で使うことが望ましい。また、これらの無機分散剤と併用して0.0001~0.1質量部の界面活性剤を用いてもよい。

#### 【0159】

界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

#### 【0160】

上記無機分散剤を用いる場合には、市販のものをそのまま使用しても良いが、水系媒体中に該無機分散剤の微粒子を生成させ、これを分散安定剤として用いることもできる。例えば、リン酸カルシウムの場合、高速攪拌下、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のリン酸カルシウム微粒子を生成させることができ、これを用いることにより、体積平均粒径が3~10 $\mu$ mの範囲で、粒度分布がシャープなトナー粒子が得られ易い。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合によるサブミクロンサイズの超微粒子が発生し難くなるので、より好都合である。

## 【0161】

また、分散安定剤を用いた場合には、トナー製造後にこの分散剤を除去することが望ましく、分散剤がトナー表面に残存していると帯電性、特に環境安定性に大きな問題が生じる場合が多いので、できる限り除去を行うことが好ましい。

## 【0162】

例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として用いた場合には、該分散剤が酸性で水に溶解する性質を利用して、重合が終了した懸濁液に酸を添加することによりリン酸三カルシウムを溶解し、その後ろ過、水洗を繰り返すことにより、リン酸三カルシウムをほぼ完全に除去することが可能である。リン酸三カルシウムを溶解する際には、トナー粒子の懸濁している水系媒体のpHを4未満、より好ましくは2未満とすることで短時間にリン酸三カルシウムの除去が可能である。尚、この際に使用できる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸などが挙げられる。

## 【0163】

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～120℃の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべきワックス類が、相分離により析出して内包化がより完全となることから好ましい。

## 【0164】

重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によってろ過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。

## 【0165】

また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、本発明の望ましい形態の一つである。

## 【0166】

本発明のトナーを重合法により製造する場合においては、重合反応が実質的に終了した後、必要に応じて、蒸留を行なって水とともにトナー粒子中に含有されている残留モノマー等の有機揮発成分の除去を行なうことにより、トナーの有機揮発成分量を調整することもできる。また、得られたトナー粒子を（界面活性剤を含有してもよい）水や有機溶媒により洗浄することで、有機揮発成分の除去を行うこともできる。尚、有機溶媒を用いてトナー粒子の洗浄を行なう場合には、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのトナー粒子を溶解せず、沸点も比較的低い溶媒を用いることが好ましく、水と任意の割合で混和する溶媒がさらに好ましい。さらに、トナー粒子に無機微粉体を外部添加した後、トナーを洗浄することも可能である。

## 【0167】

〔本発明の画像形成方法〕

次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法は、前記した本発明のトナーを用いたことに特徴を有し、帯電工程、静電潜像形成工程、現像工程、転写工程とを少なくとも有するものである。以下、本発明のトナーとして、トナーに磁性酸化鉄粒子を含有させた磁性トナーを用いた場合を例に挙げて具体的に説明する。

## 【0168】

図1において、像担持体としての感光ドラム1の周囲に、接触帯電部材である帯電ローラ5、現像手段である現像器11、転写手段である転写ローラ3、クリーナ4、給紙ローラ8等が設けられている。そして感光ドラム1は、帯電ローラ5によって-700Vに帯電される。〔印加電圧は交流電圧-2.0kV<sub>pp</sub>（V<sub>pp</sub>：ピーク間電位）、直流電圧-700V<sub>dc</sub>〕そして、レーザ発生装置6によりレーザ光7を感光ドラム1に照射することによって露光される。感光ドラム1上の静電潜像は現像器11によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラム1に当接された転写ローラ3により転写材P上へ転写される。トナー像をのせた転写材Pは、搬送ベルト9等により定着装置10へ運ばれ転写材P上に定着される。

## 【0169】

また、一部感光ドラム1上に残されたトナーはクリーニング手段であるクリーナ4により

クリーニングされる。現像器11は、図2に示すように感光ドラム1に近接して、アルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体2（以下、「現像スリーブ」ともいう）が配設され、感光ドラム1と現像スリーブ2との間隙は、図示されないスリーブ/感光体間隙保持部材等により約 $300\mu\text{m}$ に維持されている。この間隙は、必要により替えることは可能である。現像スリーブ2内にはマグネットローラ14が、現像スリーブ2と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ2は回転可能である。マグネットローラ14には図示の如く複数の磁極が具備されており、S1は現像、N1はトナーコート量規制、S2はトナーの取り込み/搬送、N2はトナーの吹き出し防止に影響している。

#### 【0170】

トナーは現像スリーブ2に塗布され、付着して搬送される。搬送されるトナー量を規制するトナー層厚規制部材として、弾性ブレード13が配設され、弾性ブレード13の現像スリーブ2に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム1と現像スリーブ2との間に直流電圧及び交流電圧の現像バイアスが印加され、現像スリーブ2上のトナーは静電潜像に応じて感光ドラム1上に飛翔し可視像となる。

#### 【0171】

本発明のトナーを使用した現像方法の一例として、トナー担持体と静電荷像担持体とが非接触である系について説明する。

#### 【0172】

非接触の現像方法においては、トナー担持体上にトナー担持体-感光体（静電荷像担持体）の最近接距離（S-D間）よりも薄い厚さで、磁性トナーが塗布され、交番電界を印加して現像を行う。即ち、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材によって、感光体とトナー担持体の最近接間隙よりも、トナー担持体上のトナー層厚が小さくなるように設定される。この際に、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材が弾性部材であり、トナーを介してトナー担持体に当接されていることが磁性トナーを均一帯電させる観点から特に好ましい。

#### 【0173】

また、トナー担持体は感光体に対して $100\sim1000\mu\text{m}$ の離間距離を有して対向して設置されることが好ましく、 $120\sim500\mu\text{m}$ の離間距離を有して対向して設置されることがさらに好ましい。トナー担持体の感光体に対する離間距離が $100\mu\text{m}$ より小さいと、離間距離の振れに対するトナーの現像特性の変化が大きくなるため、安定した画像特性を満足する画像形成装置を量産することが困難となる。トナー担持体の感光体に対する離間距離が $1000\mu\text{m}$ より大きいと、感光体上の潜像に対するトナーの追従性が低下するために、解像性の低下、画像濃度の低下等の画質低下を招いてしまう傾向がある。

#### 【0174】

本発明においては、トナー担持体上に $5\sim50\text{g}/\text{m}^2$ のトナー層を形成するよう積層させることが好ましい。トナー担持体上のトナー量が $5\text{g}/\text{m}^2$ より小さいと、十分な画像濃度が得られにくく、トナーの帯電が過剰になることによるトナー層のムラを生じる。トナー担持体上のトナー量が $50\text{g}/\text{m}^2$ より多くなると、トナー飛散を生じ易くなる。

#### 【0175】

また、本発明に使用されるトナー担持体の表面粗度Ra（JIS中心線平均粗さ）は、 $0.2\sim3.5\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。Raが $0.2\mu\text{m}$ 未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不十分となりやすい。また、Raが $3.5\mu\text{m}$ を超えると、トナー担持体上のトナーの積層にむらが生じ、画像上で濃度のむらとなりやすい。表面粗度Raは、 $0.5\sim3.0\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

#### 【0176】

本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ（JIS B 0601）に基づき、表面粗さ測定器「サーフコーダSE-30H」（株式会社小坂研究所社製

を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線  
の方向に測定長さ  $a$  として 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を  $X$   
軸、縦倍率の方向を  $Y$  軸、粗さ曲線を  $y = f(x)$  で表したとき、下記式 (V) によって  
求められる値をマイクロメートル ( $\mu m$ ) で表したものである。

【0177】

【数3】

$$R_a = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx \quad (V)$$

【0178】

上記範囲の表面粗度 ( $R_a$ ) を有するトナー担持体としては、アルミニウム、ステンレス  
スチール等の金属または合金で形成される導電性円筒が好ましく使用される。十分な機械  
的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良く、導電性のゴ  
ムローラを用いても良い。また、上記のような円筒状に限らず、回転駆動する無端ベルト  
の形態をしても良い。また、これらに被覆層として樹脂層が用いられていても良い。

【0179】

本発明におけるトナー担持体の表面粗度 ( $R_a$ ) を上記範囲にするには、例えば、トナー  
担持体の表層の研磨状態を変えることにより可能となる。即ち、トナー担持体表面の研磨  
を粗く行えば、その表面粗さを大きくすることができ、表面の研磨を細かく行えば、その  
表面粗さを小さくすることができる。

【0180】

また、樹脂層が用いられる場合、該樹脂層に後述する導電性微粒子等を添加し、その粒径  
や添加量によっても表面粗さを調整できる。

【0181】

さらに、本発明に係わる磁性トナーは高い帯電能力を有するために、現像に際してはトナ  
ーの総帯電量をコントロールすることが好ましい。

【0182】

また、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び／または滑剤を分散した樹  
脂層で被覆されていることが好ましい。

【0183】

トナー担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラッ  
ク、グラファイト、導電性酸化亜鉛等の導電性金属酸化物及び金属複酸化物を単独でもし  
くは2種類以上組み合わせて用いるのが好ましい。この導電性微粒子及び／または滑剤が  
分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ  
エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、  
フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き公知の樹脂が用いられる。特に熱  
硬化性樹脂または光硬化性の樹脂が好ましい。

【0184】

また、非接触の現像方法においては、現像工程でトナーを担持して現像領域に搬送するト  
ナー担持体の移動速度を、感光体の移動速度に対して速度差を持たせることが好ましい。  
このような速度差を設けることにより、トナー担持体側から感光体側へトナー粒子を十分  
に供給することができ、良好な画像を得ることができるためである。

【0185】

また本発明においては、トナーを担持するトナー担持体表面は、像担持体表面の移動方向  
と同方向に移動していてもよいし、逆方向に移動していてもよい。その移動方向が同方向  
である場合、像担持体の移動速度に対して、比で70%以上であることが望ましい。70  
%未満であると、画像品質が悪いことがある。移動速度比が高まれば高まるほど、現像領  
域に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分  
は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰返しにより、潜像に忠実な画像が得  
られる。具体的には、トナー担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度に対し、0

、7～7.0倍の速度であることが好ましい。

【0186】

現像領域においては、該磁性トナーを静電潜像に転移させて現像するために交流電界が印加されているが、この際の交流電界は、少なくともピーク間の電界強度が $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  V/mであり、周波数100～5000 Hzであることが好ましい。また、さらに直流バイアスを重畳することも好ましい形態である。

【0187】

次に帯電工程について説明する。

【0188】

本発明においては、コロナ放電を用いた帯電装置を使用する帯電工程の如き非接触の帯電工程でも構わないが、帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法が好ましい帯電法である。この場合、接触帯電部材としては、帯電ローラを用いることが好ましい。

【0189】

図1に示すような帯電ローラを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラ部材の当接圧が4.9～490 N/m (5～500 g/cm)で、直流電圧または直流電圧に交流電圧を重畳したものが用いられる。直流電圧に交流電圧を重畳したものをを用いる場合は、交流電圧=0.5～5 kVpp、交流周波数=50～5 kHz、直流電圧=±0.2～±5 kVが好ましい。

【0190】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段を使用する場合にも、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0191】

接触帯電部材としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）、PVdC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0192】

さらに、当接部を形成する帯電部材の表面の移動速度と像担持体の表面の移動速度には、相対速度差を設けることで、接触帯電部材と像担持体の当接部においてより高い接触性を得ることがでる。

【0193】

接触帯電部材と像担持体は、当接部において互いに逆方向に移動させることが好ましい。例えば、接触帯電部材を回転駆動し、さらに、その回転方向は、当接部において像担持体表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することが望ましい。

【0194】

帯電部材を像担持体表面の移動方向と同じ方向に移動させて速度差を持たせることも可能であるが、接触帯電性は像担持体の周速と帯電部材の周速の比に依存するため、逆方向と同じ周速比を得るには順方向では帯電部材の回転数が逆方向の時に比べて大きくなるので、帯電部材を逆方向に移動させる方が回転数の点で有利である。ここで記述した周速比は、下式(VI)で表せる。

【0195】

周速比(%) = (帯電部材周速 / 像担持体周速) × 100 (VI)

【0196】

接触帯電部材に対する印加帯電バイアスは直流電圧のみでも良好な帯電性を得ることが可能であるが、図1に示す上記装置のように直流電圧に交流電圧（交番電圧）を重畳してもよい。

【0197】

このときの交流電圧は、 $2 \times V_{th}$  ( $V_{th}$  : 直流電圧印加における放電開始電圧) (V) 未満のピーク電圧を有するものであるのが好ましい。

## 【0198】

直流電圧に印加される交流電圧のピーク電圧が、 $2 \times V_{th}$  未満でないと、像担持体上の電位が不安定になることがあり好ましくない。直流電圧に交流電圧を重ねられたバイアスを印加する際の交流電圧として、より好ましくは $V_{th}$  未満のピーク電圧を有するものである。それにより、実質的な放電現象を伴うことなく、像担持体を帯電させることができる。

## 【0199】

次に転写工程について説明する。

## 【0200】

本発明においては、コロナ放電を用いた転写装置を使用する転写工程の如き非接触の転写工程でも構わないが、好ましくは転写部材が転写材を介して感光体に当接しており、該転写部材により転写を行う接触転写方法である。

## 【0201】

転写部材の当接圧力としては線圧 $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 以上であることが好ましく、より好ましくは $19.6 \text{ N/m}$  ( $20 \text{ g/cm}$ ) 以上である。当接圧力としての線圧が $2.9 \text{ N/m}$  未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

## 【0202】

また、接触転写工程における転写部材としては、転写ローラ或いは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラの一例として、少なくとも芯金と導電性弾性層からなり、導電性弾性層はカーボン等の導電材を分散させたウレタンやEPDM (エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー) 等の、体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$  程度の弾性体で作られており、転写バイアス電源により転写バイアスが印加されている。

## 【0203】

次に、本発明において用いられる感光体について以下に説明する。

## 【0204】

感光体としては、 $a\text{-Se}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、OPC (有機感光体)、 $a\text{-Si}$  の如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。

## 【0205】

特に、本発明においては感光体表面が高分子結着剤を主体として構成されている感光体を用いることが好ましい。例えば、セレン、アモルファスシリコンなどの無機感光体の上に樹脂を主体とした保護膜 (保護層) を設ける場合、または機能分離型の有機感光体の電荷輸送層として電荷輸送材と樹脂からなる表面層を設ける場合、またその表面層の上に樹脂を主体とした保護層を設ける場合等がある。これらの表面層 (または保護層) は離型性を有していることが好ましく、実際に離型性を付与する手段としては、

▲1▼膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、

▲2▼撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、

▲3▼高い離型性を有する材料を粉体状にして分散させる、等の手段などが挙げられる。

▲1▼の例としては、樹脂の構成単位の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基等の官能基を導入することが挙げられる。▲2▼の撥水、親油性を付与するような添加剤としては、例えば、界面活性剤が挙げられる。▲3▼の高い離型性を有する材料としては、フッ素原子を含む化合物、即ちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボンが挙げられる。

## 【0206】

これらの手段によって、感光体表面の水に対する接触角を $85^\circ$  以上とすることができ、トナーの転写性及び感光体の耐久性を一層向上させることができる。感光体表面の水に対する接触角は、 $90^\circ$  以上であることが好ましい。本発明においては、上記▲1▼～▲3▼の手段の中では、▲1▼のように含フッ素樹脂等の離型性粉体の最表面層へ分散させることが好適であり、離型性粉体としてはポリ4フッ化エチレンを使用するのが特に好ましい。

## 【0207】

これらの離型性粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に離型性粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、または、感光体自体が樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に離型性粉体を分散させればよい。離型性粉体の添加量は、表面層総量に対して、1～60質量%が好ましく、2～50質量%がさらに好ましい。離型性粉体の添加量が1質量%より少ないとトナーの転写性及び感光体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量%を超えると保護膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下したりするため好ましくない。

## 【0208】

接触角の測定は、滴下式の接触角計（例えば、協和界面科学（株）の接触角計CA-X型）を用いて水の自由表面が感光体に接する場所で、液面と感光体表面のなす角（液の内部にある角）で定義する。尚、上記測定は室温（約21～25℃）で行われるものとする。

## 【0209】

本発明においては、帯電手段が帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法が好ましい帯電方法であり、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電等による方法にくらべて感光体表面に対する負荷が大きいため、感光体の表面に保護層（保護膜）を設けることが耐久性に関する改善効果が顕著であり、好ましい適用形態の一つである。

## 【0210】

また、本発明においては、接触帯電方法、接触転写方法を適用することが好ましいため、直径が50mm以下の径が小さい感光体が特に有効に用いられる。即ち、画像形成において使用する感光体の径が小さい場合には、同一の線圧に対する曲率が大きく、当接部における圧力の集中が起こりやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、本発明は転写部での曲率半径が25mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

## 【0211】

本発明に用いられる感光体の好ましい様態の一つを以下に説明する。具体的には、導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

## 【0212】

導電性基体としては、アルミニウム・ステンレスの如き金属、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチックの円筒状シリンドラー及びフィルムが用いられる。

## 【0213】

これら導電性基体上には、感光層の接着性の向上、塗工性の改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性の改良、感光層の電氣的破壊に対する保護等を目的として下引き層を設けても良い。

## 【0214】

下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウム等の材料によって形成される。下引き層の膜厚は通常、0.1～10μmであり、好ましくは0.1～3μm程度である。

## 【0215】

電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリリウム色素、ビリリウム塩類、チオビリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、セレン、非晶質シリコン等の無機物質の様な電荷発生物質を適当な結着樹脂に分散し塗工するか、または蒸着により形成される。結着樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン



樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられ、このような広範囲な樹脂から任意に結着樹脂を選択できる。電荷発生層中に含有される結着樹脂の量は、電荷発生層全体に対して80質量%以下が好ましく、0~60質量%がさらに好ましい。また、電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下が好ましく、特に0.05~2 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0216】

電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解させ、塗工することによって形成される。電荷発生層の膜厚は一般的には5~40 $\mu$ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン等の含窒素環式化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、セレン、セレンーテルル、非晶質シリコン、硫化カドミウムが挙げられる。

#### 【0217】

また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマーが挙げられる。

#### 【0218】

さらに、表面層として、さらに別途保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、またはこれらの樹脂の硬化剤を単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0219】

本発明においては、像担持体の帯電面に静電潜像を形成する潜像形成手段が、像露光手段であることが好ましい。静電潜像形成のための画像露光手段としては、デジタル的な潜像を形成するレーザー走査露光手段に限定されるものではなく、通常のアナログ的な画像露光やLEDなどの他の発光素子でも構わないし、蛍光灯等の発光素子と液晶シャッター等の組み合わせによるものなど、画像情報に対応した静電潜像を形成できるものであるなら構わない。

#### 【0220】

また、像担持体は静電記録誘電体等であっても良い。この場合は、該誘電体面を所定の極性・電位に一樣に一次帯電した後、除電針ヘッド、電子銃等の除電手段で選択的に除電して目的の静電潜像を書き込み形成する。

#### 【0221】

##### 【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

#### 【0222】

##### 〔磁性酸化鉄粒子の製造〕

以下のようにして、表面処理磁性酸化鉄粒子1、2及び磁性酸化鉄粒子1を得た。

#### 【0223】

##### <表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.0~1.1当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で1.0重量%のヘキサメタリン酸ソーダ、鉄元素に対しケイ素元素換算で1.0重量%のケイ酸ソーダを混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを13前後に維持しながら空気を吹き込み、80~90℃で酸化反応を行い、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、ろ過して一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分攪拌しながらシランカップリング剤〔n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>〕を磁性酸化鉄粒子に対し5.0質

量部（磁性粒子の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、カップリング処理を行った。そして、生成した疎水性磁性粒子を水洗浄、ろ過、40℃で熱風乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理した。その後、この表面処理磁性酸化鉄粒子をアセトン中に攪拌しながら投入して一昼夜攪拌し、ろ過を行なった。さらに、この表面処理磁性酸化鉄粒子を窒素気流下で熱水中に攪拌しながら投入して3時間保持し、ろ過及び熱水で10回洗浄を繰り返した後、50℃で3日間熱風乾燥し、さらに50℃で一昼夜真空乾燥して、表面処理磁性酸化鉄粒子1を得た。

#### 【0224】

##### ＜表面処理磁性酸化鉄粒子2の製造＞

表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造と同様に解砕処理を行ない、それ以降の洗浄工程を省略して表面処理磁性酸化鉄粒子2を得た。

#### 【0225】

##### ＜磁性酸化鉄粒子1の製造＞

表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造と同様に酸化反応を進め、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、ろ過後、表面処理を行わずに、乾燥し、凝集している粒子を解砕処理し磁性酸化鉄粒子1を得た。

#### 【0226】

##### 〔磁性トナーの製造〕

##### ＜磁性トナーAの製造＞

イオン交換水292質量部に、1.0Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液46質量部を投入し、80℃に加温した後、1.0Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液67質量部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

スチレン	82質量部
2-エチルヘキシルアクリレート	18質量部
飽和ポリエステル樹脂	15質量部
不飽和ポリエステル樹脂	2質量部
スチレン/n-ブチルアクリレート/アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体	5質量部
表面処理磁性酸化鉄粒子1	90質量部

#### 【0227】

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加温し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

#### 【0228】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、 $\text{N}_2$ 雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった（蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった）。

#### 【0229】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返し、含水磁性トナー粒子を得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を80℃の水1000質量部の中に攪拌しながら投入し、系内を-50KPaに減圧して5時間蒸留を行なった。

## 【0230】

冷却後、懸濁液のろ過を行ない、上記含水磁性トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸(pH1.0)の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、この含水磁性トナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径7.2μmの磁性トナー粒子Aを得た。

## 【0231】

この磁性トナー粒子Aの100質量部と、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後シリコンオイルで処理した個数平均粒径7nm、BET250m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合した後、50℃で3日間真空乾燥を行ない、磁性トナーAを得た。磁性トナーAの物性を表1に示す。

## 【0232】

## &lt;磁性トナーBの製造&gt;

磁性トナー粒子と外添剤をヘンシェルミキサーで混合した後、真空乾燥を行なわない以外は磁性トナーAの製造と同様にして磁性トナーBを調製した。磁性トナーBの物性を表1に示す。

## 【0233】

## &lt;磁性トナーCの製造&gt;

メタノールを還流せず、30℃に加熱する以外は磁性トナーBの製造と同様にして磁性トナーCを調製した。磁性トナーCの物性を表1に示す。

## 【0234】

## &lt;磁性トナーDの製造&gt;

蒸留時の減圧度を-50KPaから-40KPaに変えた以外は磁性トナーCの製造と同様にして磁性トナーDを調製した。磁性トナーDの物性を表1に示す。

## 【0235】

## &lt;磁性トナーEの製造&gt;

表面処理磁性酸化鉄粒子1に代えて表面処理磁性酸化鉄粒子2を用いる以外は磁性トナーDの製造と同様にして磁性トナーEを調製した。磁性トナーEの物性を表1に示す。

## 【0236】

## &lt;磁性トナーFの製造&gt;

エステルワックスの使用量を0.4質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーFを得た。磁性トナーFの物性を表1に示す。

## 【0237】

## &lt;磁性トナーGの製造&gt;

エステルワックスの使用量を51質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーGを得た。磁性トナーGの物性を表1に示す。

## 【0238】

## &lt;磁性トナーHの製造&gt;

エステルワックスに代えて、示差熱分析における吸熱ピーク温度が110℃の低分子量ポリエチレンワックスを15質量部用いる以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーHを得た。磁性トナーHの物性を表1に示す。

## 【0239】

## &lt;磁性トナーIの製造&gt;

表面処理磁性酸化鉄粒子1の使用量を50質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーIを得た。磁性トナーIの物性を表1に示す。

## 【0240】

## &lt;磁性トナーJの製造&gt;

表面処理磁性酸化鉄粒子1の使用量を150質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーJを得た。磁性トナーJの物性を表1に示す。

## 【0241】

## &lt;磁性トナーKの製造&gt;

ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物369.5g、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物146.4g、テレフタル酸126.0g、ドデセニルコハク酸40.2g、無水トリメリット酸77.7gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達したとき、反応を終了した。その後このポリエステルを再沈殿により精製し、50℃で3日間真空乾燥した。

## 【0242】

次に、スチレン65質量部、2-エチルヘキシルアクリレート35質量部、ジビニルベンゼン（純度99%以上）0.25質量部、吸熱ピーク80℃のエステルワックス15質量部、表面処理磁性酸化鉄粒子1を108質量部に、上記にて合成したポリエステル樹脂を10質量部、負荷電性制御剤（モノアゾ染料系のCr化合物）2質量部、ベンゾイルパーオキシド5質量部を添加し、アトライターに投入し、10℃にて5時間分散し、重合性組成物を得た。

## 【0243】

次いで、2リットルのガラス製セパラブルフラスコに予め調製したリン酸三カルシウム4質量%の水性コロイド溶液650gに対して前記の重合性組成物212.3gを添加し、TKホモミキサーを用いて室温にて、回転数10000rpmで2分間造粒した。

## 【0244】

次に、4つ口ガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレス製攪拌棒を取り付け、電熱マントルヒーター中に設置した。窒素下にて攪拌を続けながら、1段目の重合として80℃まで昇温し、5時間反応を行い種粒子とした。これを室温まで冷却して前駆体粒子を得た。次に、該前駆体粒子の水系懸濁液中に超音波発振機にて調製したスチレン13質量部、2-エチルヘキシルアクリレート7質量部、ベンゾイルパーオキシド1質量部、ジビニルベンゼン（純度99%以上）0.10質量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.1質量部、炭酸ナトリウム10質量部、水20質量部からなる水乳濁液を滴下し、該前駆体粒子を膨潤させた。その後、窒素下にて攪拌を続けながら2段目の重合として85℃まで昇温し、10時間反応せしめた。その後、系内を-50kPaに減圧して4時間蒸留を行なった（蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった）。

## 【0245】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返す、含水磁性トナーを得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を80℃の水1000部の中に攪拌しながら投入し、系内を-50kPaに減圧して5時間蒸留を行なった。

## 【0246】

冷却後、懸濁液のろ過を行ない、上記含水磁性トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸（pH1.0）の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径7.6μmの磁性トナー粒子Kを得た。

## 【0247】

この磁性トナー粒子Kの100質量部と、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合した後、50℃で3日間真空乾燥を行ない、磁性トナーKを得た。磁性トナーKの物性を表1に示す。

## 【0248】

## &lt;磁性トナーLの製造&gt;

イオン交換水292質量部に、1.0MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液46質量部を投入し、80℃に加温した後、1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液67質量部を徐々に添加してCa<sub>3</sub>(PO

4) 2を含む水系媒体を得た。

スチレン	82質量部
2-エチルヘキシルアクリレート	18質量部
飽和ポリエステル樹脂	5質量部
ジビニルベンゼン(純度55%)	0.5質量部
負荷電性制御剤(モノアゾ染料系のCr化合物)	2質量部
磁性酸化鉄粒子1	90質量部

#### 【0249】

上記処方を実ライター(三井三池化工機(株))を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加熱し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

#### 【0250】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー(特殊機化工業(株))にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった。蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返して、含水磁性トナーを得た。このトナー粒子を水中に加えて懸濁液とし、希塩酸を加えてpH1.0とし、3時間攪拌した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径8.2μmの磁性トナー粒子Lを得た。

#### 【0251】

この磁性トナー粒子Lの100質量部と、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合し、比較例としての磁性トナーLを得た。磁性トナーLの物性を表1に示す。

#### 【0252】

##### <磁性トナーMの製造>

無水炭酸ナトリウムを添加しない以外は磁性トナーLの製造と同様にして比較例としての磁性トナーMを得た。磁性トナーMの物性を表1に示す。

#### 【0253】

##### <磁性トナーNの製造>

ベンゾイルパーオキシサイドの代わりに2,2-アゾビスイソブチロニトリルを用いた以外は磁性トナーMの製造と同様にして比較例としての磁性トナーNを得た。磁性トナーNの物性を表1に示す。

#### 【0254】

##### <磁性トナーOの製造>

反応容器にキシレン200質量部を入れ還流温度まで昇温した。これにスチレン82質量部、2-エチルヘキシルアクリレート18質量部、及び、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド3.0質量部の混合液を滴下後、キシレン還流下、7時間で溶液重合を完了し、低分子量樹脂溶液を得た。

#### 【0255】

一方、スチレン82質量部、2-エチルヘキシルアクリレート18質量部、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2質量部、ポリビニルアルコール0.2質量部、脱気水200質量部を混合し、懸濁分散させた。上記懸濁分散溶液を加熱し、窒素雰囲気下において80℃に24時間保持して重合を完結させ、高分子量樹脂を得た。

#### 【0256】

該高分子量樹脂25質量部を前記の低分子量樹脂75質量部を含有する溶液重合終了時の溶液中に投入し、溶媒中に完全に溶解せしめ混合を行い、その後、溶媒を留去して結着樹脂(1)を得た。

## 【0257】

該結着樹脂(1)を分析したところ、低分子量側ピーク分子量は9000、高分子量側ピーク分子量は870000、重量平均分子量(Mw)は400000、数平均分子量(Mn)は52000であった。

結着樹脂(1)	100質量部
飽和ポリエステル樹脂	15質量部
負荷電性制御剤(モノアゾ染料系のCr化合物)	2質量部
磁性酸化鉄粒子1	90質量部
磁性トナーAの製造で使用したエステルワックス	15質量部

## 【0258】

上記材料をブレンダーにて混合し、140℃に加熱した2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して体積平均粒径7.6μmの磁性トナー粒子Nを得た。この磁性トナー粒子Nの100質量部に対して磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての磁性トナーOを調製した。磁性トナーOの物性を表1に示す。

## 【0259】

## &lt;磁性トナーPの製造&gt;

磁性トナーOの製造において、粗粉碎物をターボミル(ターボ工業社製)で微粉碎する以外は同様の手法により、トナー粒子を得た。その後衝撃式表面処理装置(処理温度50℃、回転式処理ブレード周速90m/s)を用いて体積平均粒径7.6μmの球形化処理された磁性トナー粒子Pを得た。

## 【0260】

次に、得られた球形化された磁性トナー粒子Pの100質量部に対して、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての磁性トナーPを調製した。磁性トナーPの物性を表1に示す。

## 【0261】

尚、得られた磁性トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さは、磁性トナーIは18.3Am<sup>2</sup>/kg、磁性トナーJは36.2Am<sup>2</sup>/kgであり、他の磁性トナーはいずれも26~30Am<sup>2</sup>/kgであった。

## 【0262】

## 【表1】

磁性イオン	イオンの製法	イオンの重量平均径	円形度	モット円形度	X(ppm)	Y(ppm)	Y/X	B/A	D/C $\leq$ 0.02の割合	使用した磁性酸化鉄粒子と部数	ワックスの吸熱ピーク温度と使用量
A	重合法	7.2	0.985	1.00	28	96	3.4	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
B	重合法	7.2	0.985	1.00	72	162	2.3	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
C	重合法	7.2	0.985	1.00	95	182	1.9	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
D	重合法	7.2	0.985	1.00	142	240	1.7	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
E	重合法	7.2	0.985	1.00	190	310	1.6	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 2/90 質量部	80°C/15 質量部
F	重合法	7.2	0.988	1.00	114	210	1.8	0.0001	76%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/0.4 質量部
G	重合法	6.8	0.990	1.00	165	264	1.6	0.0001	80%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/51 質量部
H	重合法	7.8	0.971	1.00	163	255	1.6	0.0001	78%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
I	重合法	7.1	0.989	1.00	116	189	1.6	0.0001	62%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/50 質量部	80°C/15 質量部
J	重合法	7.8	0.975	1.00	171	260	1.5	0.0008	92%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/150 質量部	80°C/15 質量部
K	重合法/シート重合	7.6	0.972	1.00	195	375	1.9	0.0000	0%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
L	重合法	8.2	0.971	1.00	220	420	1.9	0.0041	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
M	重合法	8.2	0.971	1.00	360	940	2.6	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
N	重合法	8.0	0.972	1.00	320	1260	3.9	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
O	粉砕法	7.6	0.945	0.96	620	752	1.2	0.0019	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
P	粉砕法/熱球形成	7.6	0.962	0.97	600	750	1.3	0.0011	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部

## 【0263】

〔感光体の製造〕

&lt;感光体Aの製造&gt;

感光体としては直径30mmのアルミニウムシリンダーを基体とした。これに、図3に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体Aを作製した(図3中、21はアルミニウム基体、22は導電層、23は下引き層、24は電荷発生層、25は電荷輸送層である。)

(1) 第1層は導電被覆層(導電層)であり、酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15 $\mu$ m。

(2) 第2層は下引き層であり、変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 $\mu$ m。

(3) 第3層は電荷発生層であり、長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分

散したものを主体とする。膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 。

(4) 第4層は電荷輸送層であり、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オストワルド粘度法による分子量2万)に8:10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体(体積平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ )を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚 $25\mu\text{m}$ 。水に対する接触角は $95^\circ$ であった。

#### 【0264】

尚、接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学(株)、接触角計CA-X型を用いた。

#### 【0265】

〔磁性トナーを用いた画像形成〕

(実施例1~11及び比較例1~5)

画像形成装置として、「LBP-1760」(キヤノン製)を改造し、概ね図1に示されるものを用いた。

#### 【0266】

像担持体としての感光ドラム1には、感光体A(有機感光体(OPC)ドラム)を用いた。この感光ドラム1に、帯電部材として、導電性カーボンを分散しナイロン樹脂で被覆された帯電ローラ5を当接させ(当接圧 $60\text{g}/\text{cm}$ )、直流電圧 $-680\text{Vdc}$ に交流電圧 $2.0\text{kVpp}$ を重ねたバイアスを印加して、感光ドラム1上を一様に帯電する。帯電に次いで、レーザー光7で画像部分を露光することにより静電潜像を形成する。この時、暗部電位 $V_d = -680\text{V}$ 、明部電位 $V_L = -170\text{V}$ とした。

#### 【0267】

トナー担持体として、下記の構成の層厚約 $6\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ(Ra) $0.7\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面をブラストした直径 $16\text{mm}$ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブ2を使用し、現像磁極 $90\text{mT}$ ( $900$ ガウス)、トナー規制部材として厚み $1.2\text{mm}$ 、自由長 $0.5\text{mm}$ のシリコンゴム製ブレードを $19.6\text{N}/\text{m}$ ( $20\text{g}/\text{cm}$ )の線圧で当接させた。感光体100と現像スリーブ2との間隙は $290\mu\text{m}$ とした。

フェノール樹脂	100質量部
グラファイト(体積平均粒径約 $7\mu\text{m}$ )	90質量部
カーボンブラック	10質量部

#### 【0268】

次いで、現像バイアスとして、 $-480\text{V}$ の直流電圧と周波数 $2000\text{Hz}$ 、ピーク間電圧 $1600\text{V}$ の交流電圧を重ねたものを用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速( $100\text{mm}/\text{s}$ )に対して順方向に $110\%$ のスピード( $110\text{mm}/\text{s}$ )とした。

#### 【0269】

また、転写手段としては、図4のような転写ローラ3(導電性カーボンを分散したエチレンプロピレングム製である、導電性弾性層31の体積抵抗値 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面ゴム硬度 $24^\circ$ 、直径 $20\text{mm}$ 、当接圧 $59\text{N}/\text{m}$ ( $60\text{g}/\text{cm}$ ))を感光体周速( $100\text{mm}/\text{sec}$ )に対して等速とし、転写バイアスは直流電圧 $1.5\text{kV}$ とした。

#### 【0270】

定着手段としては、LBP-1760のオイル塗布機能のない、フィルムを介してヒータにより加熱加圧定着する方式の定着装置を用いた。この時加圧ローラはフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は $30\text{mm}$ であった。また、定着温度は $190^\circ\text{C}$ 、ニップ幅を $7\text{mm}$ に設定した。

#### 【0271】

現像剤として磁性トナーA~K、比較用磁性トナーL~Pを使用し、先ず常温、常湿( $25^\circ\text{C}$ 、 $60\%\text{RH}$ )環境下において、印字面積比率5%の縦ラインのみからなる画像パターンを16枚/分(A4サイズ)のプリントアウト速度で間歇モード(即ち、1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)で200枚のプリントアウト試験を行った(50枚毎に印字面



積比率100%のベタ黒画像パターンと印字面積比率0%のベタ白画像パターンのプリントアウトを行った。次に、高温、高湿(32℃、85%RH)環境下にプロセスカートリッジをセットした画像形成装置を3日間放置した後、常温、常湿環境下と同様にして200枚の画出し試験を行った。尚、転写材としては80g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。評価は以下のようにして行った。評価結果を表2、表3にまとめる。

**【0272】****[プリントアウト画像の評価]****1) 画像濃度**

50枚目、100枚目、200枚目のベタ黒プリントアウト画像について、マクベス反射濃度計RD918(マクベス社製)により、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度をそれぞれ測定してその平均値を算出し、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(1.40以上)
- B: 良好(1.35~1.40未満)
- C: 普通(1.20~1.35未満)
- D: 悪い(1.20未満)

**【0273】****2) カブリ**

51枚目、101枚目、151枚目のベタ白プリントアウト画像について、白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)をそれぞれ測定してその平均値を算出し、以下のように評価した。尚、カブリ濃度は「リフレクトメーター」(東京電色社製)により測定した。

- A: 非常に良好(1.5%未満)
- B: 良好(1.5%以上、2.5%未満)
- C: 普通(2.5%以上、4.0%未満)
- D: 悪い(4.0%以上)

**【0274】****3) 転写性**

200枚目のベタ黒画像形成時の感光体上の転写残トナーを、マイラーテープによりテーパーングしてはぎ取り、はぎ取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値を測定し、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(0.05未満)
- B: 良好(0.05~0.1未満)
- C: 普通(0.1~0.2未満)
- D: 悪い(0.2以上)

**【0275】****4) 定着性**

50枚目と150枚目のプリントアウト画像について、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔らかな薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度(マクベス濃度)の低下率(%)を算出してその平均値を求め、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(5%未満)
- B: 良好(5%~10%未満)
- C: 普通(10%~20%未満)
- D: 悪い(20%以上)

**【0276】****[画像形成装置とのマッチング評価]****1) スリーブとのマッチング**

プリントアウト試験終了後、スリーブ表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A : 未発生
- B : わずかに傷の発生が見られる
- C : 固着や傷がある
- D : 固着が多い

【 0 2 7 7 】

2) 感光体とのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A : 未発生
- B : わずかに傷の発生が見られる
- C : 固着や傷がある
- D : 固着が多い

【 0 2 7 8 】

3) 定着器とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

- A : 未発生
- B : わずかに固着が見られる
- C : 固着や傷がある
- D : 固着が多い

【 0 2 7 9 】

【表2】

常温常湿	磁性トナー	画像濃度	カブリ	転写生	定着性	スリ-プとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	A	A	B	B	A
5	E	A	B	B	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	B	B
8	H	A	B	A	C	B	B	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	A	C	C	B	B
11	K	C	C	B	C	B	B	B
比較例 1	L	C	C	C	D	D	D	D
2	M	C	C	C	D	D	D	D
3	N	D	D	C	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	C	D	C	D	D	D	D

【0280】

【表3】

高温高湿	磁性トナー	画像濃度	カブリ	転写生	定着性	スラブとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	B	A	B	B	A
5	E	A	C	C	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	C	B
8	H	A	B	A	C	B	C	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	B	C	C	B	B
11	K	C	C	C	C	C	C	B
比較例 1	L	D	D	D	D	D	D	D
2	M	D	D	D	D	D	D	D
3	N	D	D	D	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	D	D	D	D	D	D	D

## 【0281】

〔非磁性トナーの製造〕

＜非磁性トナーQの製造＞

銅フタロシアニン10質量部を熱水200質量部に投入し、5時間煮沸した。その後、銅フタロシアニンをろ過し、熱水で十分に洗浄した後、40℃で2日間熱風乾燥した。

## 【0282】

一方、イオン交換水292質量部に、1.0Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液46質量部を投入し、80℃に加温した後、1.0Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液67質量部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

スチレン 82質量部  
2-エチルヘキシルアクリレート 18質量部  
飽和ポリエステル樹脂 2質量部  
不飽和ポリエステル樹脂 0.5質量部  
上記の銅フタロシアニン 6質量部

## 【0283】

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加温し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

## 【0284】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、 $\text{N}_2$ 雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量

部を系内に添加した。その後、系内を $-50\text{ KPa}$ に減圧して4時間蒸留を行なった(蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった)。

#### 【0285】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返し、含水非磁性トナーを得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を $80^{\circ}\text{C}$ の水1000質量部の中に攪拌しながら投入し、系内を $-50\text{ KPa}$ に減圧して5時間蒸留を行なった。冷却後、懸濁液のろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸(pH1.0)の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を $50^{\circ}\text{C}$ で5日間熱風乾燥して体積平均粒径 $7.2\mu\text{m}$ の非磁性トナー粒子Qを得た。

#### 【0286】

この非磁性トナー粒子Qの100質量部と、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後シリコンオイルで処理した個数平均粒径 $7\text{ nm}$ 、 $\text{BET } 250\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合した後、 $50^{\circ}\text{C}$ で3日間真空乾燥を行ない、非磁性トナーQを得た。

#### 【0287】

この非磁性トナー粒子Qの断層面を、前述したTEMにより観察したところ、銅フタロシアニンが表面に露出しているトナー粒子は見られなかった。非磁性トナーQの物性を表4に示す。

#### 【0288】

<非磁性トナーRの製造>

磁性トナーOの製造で使用した結着樹脂(1)	100質量部
飽和ポリエステル樹脂	2質量部
銅フタロシアニン(市販のものをそのまま使用)	6質量部
非磁性トナーQの製造で使用したエステルワックス	15質量部

#### 【0289】

上記材料をブレンダーにて混合し、 $140^{\circ}\text{C}$ に加熱した2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル(ターボ工業社製)で微粉碎した。その後、衝撃式表面処理装置(処理温度 $50^{\circ}\text{C}$ 、回転式処理ブレード周速 $90\text{ m/s}$ )を用いて体積平均粒径 $7.6\mu\text{m}$ の球形化処理された非磁性トナー粒子Rを得た。

#### 【0290】

次に、得られた非磁性トナー粒子Rの100質量部に対して、非磁性トナーQの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての非磁性トナーRを調製した。

#### 【0291】

この非磁性トナー粒子Rの断層面を、前述したTEMにより観察したところ、ほぼ全てのトナー粒子の表面に銅フタロシアニンが露出していた。非磁性トナーRの物性を表4に示す。

#### 【0292】

【表4】

非磁性トナー	トナーの製法	トナーの重量平均径	円形度	円形度	モット円形度	X(ppm)	Y(ppm)	V/X	フガスの吸熱レシーフ温度と使用量
Q	重合法	7.2	0.985	1.00	42	123	2.9		80°C/15 質量部
R	粉碎法/ 熱球形化	7.6	0.962	0.97	860	1200	1.4		80°C/15 質量部

## 【0293】

〔非磁性トナーを用いた画像形成〕

(実施例12及び比較例6)

画像形成装置として、市販のカラー複写機「PIXEL L」(キヤノン製)を単色モードで使用し、非磁性トナーP及び非磁性トナーQを現像剤として用いて以下のように評価を行なった。

## 【0294】

先ず非磁性トナーをプロセスカートリッジに充填し、常温、常湿(25°C、60%RH)環境下において、印字面積比率5%の縦ラインのみからなる画像パターン200枚のプリントアウト試験を行った(50枚毎に印字面積比率100%のベタ画像パターンと印字面積比率0%のベタ白画像パターンのプリントアウトを行った。)。次に、高温、高湿(32°C、85%RH)環境下にプロセスカートリッジをセットした画像形成装置を3日間放置した後、常温、常湿環境下と同様にして200枚の画出し試験を行った。尚、転写材としては75g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。

## 【0295】

実施例1～11、比較例1～5と同様にして評価を行った。結果を表5、表6に示す。

## 【0296】

【表5】

常温常湿	非磁性トナ-	画像濃度	カブリ	転写生	定着性	スリ-ブとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	C	D	C	C	C	D	D

【0297】

【表6】

高温高湿	非磁性トナー	画像濃度	カブリ	転写生	定着性	スリーブとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	D	D	D	C	D	D	D

## 【0298】

## 【発明の効果】

本発明によれば、安定した画像濃度が維持され、定着性に優れた高画質の画像形成が、感光体等の部材の磨耗やプリントアウト時に不快な臭気を伴うことなく、長期にわたって実現する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法の一実施形態を実施する画像形成装置の概略構成図である。

【図2】図1の画像形成装置の感光ドラムと現像スリーブの拡大図である。

【図3】本発明の実施例で用いた感光体Aの構成を示す断面模式図である。

【図4】本発明の実施例で用いた転写手段の構成を示す断面模式図である。

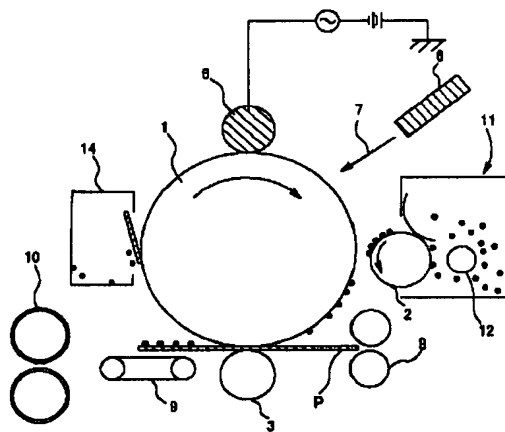
## 【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 現像スリーブ
- 3 転写ローラ
- 4 クリーナ
- 5 帯電ローラ
- 6 レーザビームスキャナ
- 7 レーザ光
- 8 給紙ローラ
- 9 搬送ベルト
- 10 定着装置

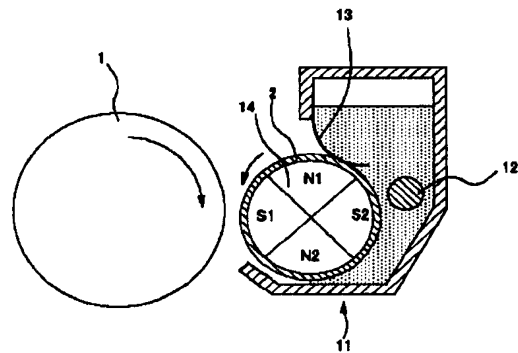


- 1 1 現像装置
- 1 2 攪拌部材
- 1 3 弾性ブレード
- 1 4 マグネットローラ
- 2 1 アルミニウム基体
- 2 2 導電層
- 2 3 下引き層
- 2 4 電荷発生層
- 2 5 電荷輸送層
- 3 1 導電性弾性層

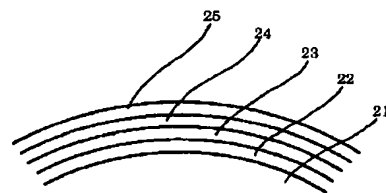
【図1】



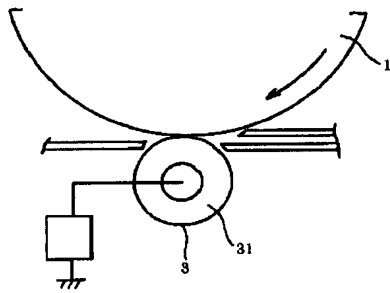
【図2】



【図3】



【図4】



(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08

F I

G 0 3 G 15/06 1 0 1  
 G 0 3 G 15/08 5 0 1 Z  
 G 0 3 G 15/08 5 0 4 A  
 G 0 3 G 15/08 5 0 4 B  
 G 0 3 G 15/08 5 0 6 A  
 G 0 3 G 9/08 3 2 5  
 G 0 3 G 9/08 1 0 1  
 G 0 3 G 15/08 5 0 7 L

テーマコード (参考)

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 CA03 CA12 CA14 CA26 CB07 CB13  
 EA02 EA03 EA05 EA07 EA10 FA06  
 2H073 AA07 BA04 BA13 BA43 CA02 CA14 CA22  
 2H077 AB15 AD02 AD06 AD13 AD17 AD23 AD36 BA07 EA13 EA14  
 EA16 FA03 FA13 GA17  
 2H200 FA02 FA09 FA19 GA14 GA16 GA23 GA33 GA46 GA47 GA54  
 GA57 GA59 GB12 GB25 HA03 HA28 HB12 HB22 HB45 JA02  
 JA25 LA18 LA19 MA03 NA06 NA09

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

In a toner which has a non-subtlety granular material on the surface of particle toner which contains binding resin, a wax, and colorant at least, In organic volatile constituent analysis of this toner the degree of mean circle form of this toner is 0.970 or more, and according to a head space method, The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of this toner / 150 \*\* ] (Y), A dry type toner, wherein a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of this toner / 100 \*\* ] is 1.5 or more, X is 200 ppm or less and Y is 10-400 ppm.

[Claim 2]

The dry type toner according to claim 1, wherein mode circularity of said dry type toner is 0.99 or more.

[Claim 3]

The dry type toner according to claim 1 or 2, wherein the above (Y/X) is 2.0 or more.

[Claim 4]

The dry type toner according to claim 1 or 2, wherein the above (Y/X) is 3.0 or more.

[Claim 5]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 4, wherein said X is 100 ppm or less and said Y is 20-200 ppm.

[Claim 6]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 5, wherein said particle toner contains sulfonic group content resin at least.

[Claim 7]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 6, wherein said dry type toner carries out 0.5-50 mass-part content of the wax to binding resin 100 mass part.

[Claim 8]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 7, wherein said dry type toner has an endothermic peak in the range of 40-110 \*\* in a DSC curve of a toner measured with a differential scanning calorimeter at the time of temperature up.

[Claim 9]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 7, wherein said dry type toner has an endothermic peak in the range of 45-90 \*\* in a DSC curve of a toner measured with a differential scanning calorimeter at the time of temperature up.

[Claim 10]

The dry type toner according to claim 8 or 9 originating in a wax which an endothermic peak of a DSC curve of said dry type toner contains in particle toner.

[Claim 11]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 10 which said non-subtlety granular material is 4-80 nm in primary [ an average of ] number particle diameter, and is characterized by carrying out hydrophobing processing.

## [Claim 12]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 11, wherein said non-subtlety granular material is 4-80 nm in primary [ an average of ] number particle diameter and is at least one sort chosen from silica, titanium oxide, and alumina, or its multiple oxide.

## [Claim 13]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 12, wherein said non-subtlety granular material is processed by silicone oil at least.

## [Claim 14]

The dry type toner according to claim 13 characterized by being processed by silicone oil after that at the same time said non-subtlety granular material is processed with a silane compound at least.

## [Claim 15]

The dry type toner according to any one of claims 1 to 14, wherein any transition metal containing compounds other than said non-subtlety granular material do not exist in the surface of said particle toner.

## [Claim 16]

The dry type toner according to claim 15, wherein said transition metal containing compounds are magnetic-oxide-of-iron particles.

## [Claim 17]

The dry type toner according to claim 16, wherein intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m of said dry type toner is  $10 - 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

## [Claim 18]

In measurement by X linear-light electronic spectroscopic analysis (ESCA) of a toner particle surface which removed a non-subtlety granular material adhering to the surface, The dry type toner according to claim 16 or 17, wherein a ratio (B/A) of abundance (B) of an iron element to that (A) of a carbon element which exists in the surface of this particle toner is less than 0.001.

## [Claim 19]

When a project area nominal diameter of said particle toner is set to C and the minimum of distance of magnetic-oxide-of-iron particles and a toner surface in section observation of a toner using a transmission electron microscope (TEM) is set to D, The dry type toner according to claim 18 with which particle toner which satisfies a relation of  $D/C \leq 0.02$  is characterized by 50-piece being not less than several percent.

## [Claim 20]

The dry type toner according to any one of claims 16 to 19, wherein said particle toner carries out 10-200 mass-part content of the magnetic-oxide-of-iron particles to binding resin 100 mass part.

## [Claim 21]

An electrifying process which impresses voltage to charge members and electrifies image support,

An electrostatic latent image formation process which makes an electrostatic latent image form in electrified image support,

A developing process which forms a developing area by arranging image support which holds said electrostatic latent image on the surface, and toner support which supports a toner on the surface face to face, transfers said dry type toner to said electrostatic latent image in this developing area, and forms a toner image on image support,

A transfer process to which a transfer material is made to carry out electrostatic image transfer of the toner image formed on image support,

In an image formation method with which it \*\*\*\* and imaging is repeatedly performed on image support,

An image formation method, wherein said toner is the dry type toner according to any one of claims 1 to 20.

## [Claim 22]

The image formation method according to claim 21 which said charge members are contact electrification members which form image support and a contact part and contact, and is

characterized by electrifying image support by impressing voltage to this contact electrification member.

[Claim 23]

An image formation method given in either of claim 21 or 22 to which movement speed of the surface of said contact electrification member which forms a contact part in said electrifying process, and movement speed of the surface of said image support are characterized by electrifying image support, having the relative speed difference.

[Claim 24]

An image formation method given in any 1 paragraph of 21 thru/or 23 by which it is electrifying [ a contact electrification member and said image support moving said electrifying process to an opposite direction mutually ]-image support characterized.

[Claim 25]

In said electrifying process, By impressing voltage which superimposed a volts alternating current which has direct current voltage or the voltage between peaks of less than  $2 \times V_{th}$  ( $V_{th}$ : firing potential in direct-current-voltage impression) (V) in a contact electrification member on direct current voltage. The image formation method according to any one of claims 21 to 24 electrifying image support.

[Claim 26]

The image formation method according to any one of claims 21 to 25 electrifying image support by impressing voltage which superimposed a volts alternating current which has direct current voltage or the voltage between peaks of less than  $V_{th}$  (V) in a contact electrification member on direct current voltage in said electrifying process.

[Claim 27]

The image formation method according to any one of claims 21 to 26, wherein said image support is a photo conductor using a photoconductivity substance.

[Claim 28]

The image formation method according to any one of claims 21 to 27 making an electrostatic latent image form in image support by image exposure in said electrostatic latent image formation process.

[Claim 29]

The image formation method according to any one of claims 21 to 28 with which movement speed of a toner support side in said developing area is characterized by being the speed of 0.7 to 7.0 times of this to movement speed of an image support side.

[Claim 30]

The image formation method according to any one of claims 21 to 29, wherein surface roughness (Ra) of said toner support is 0.2-3.5 micrometers.

[Claim 31]

The image formation method according to any one of claims 21 to 30, wherein thickness of a toner layer supported on toner support in said developing process is  $5 - 50 \text{ g/m}^2$ .

[Claim 32]

The image formation method according to any one of claims 21 to 31, wherein a toner amount supported on toner support is regulated in said developing process by toner layer thickness regulating member arranged in contact with toner support.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the image formation method using the dry type toner used for the image formation method like a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, and a toner jet process, and this dry type toner.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conventionally, many proposals are made about the toner and image formation method which have magnetism.

[0003]

The method of developing using the magnetic toner which has conductivity electrically on U.S. Pat. No. 3,909,258 specifications is proposed. This supports conductive magnetic toner on the cylindrical conductive sleeve which has magnetism inside, makes this contact an electrostatic latent image, and develops it. Under the present circumstances, in a developing area, a track is formed of particle toner between a record body surface and a sleeve surface, and an electric charge is led to particle toner from a sleeve through this track, and particle toner adheres to a picture part according to the Coulomb force between the picture parts of an electrostatic image, and negatives are developed. Although the developing method using this conductive magnetic toner is an outstanding method which avoided the problem related to the conventional two-ingredient developing method, since an opposite side toner is conductivity, it has the problem that it is difficult to transfer the developed picture from a recording body electrostatically to final support members, such as a regular paper.

[0004]

Developing methods using the magnetic toner of the high resistance which can be transferred electrostatically include the developing method using the charge polarization of particle toner. However, the method of starting has problems — the concentration of the developed image with slow developing velocity is not fully obtained in essence — and is difficult practically.

[0005]

As other developing methods using the insulating magnetic toner of high resistance, frictional electrification of the particle toner is carried out by friction between particle toner, friction of particle toner, a sleeve, etc., etc., and the method of contacting an electrostatic image attachment component and developing this is known. However, this method had little contact frequency of particle toner and a friction member, and since magnetic-oxide-of-iron particles had exposed many magnetic toner used to a toner particle surface, there were problems, such as an image defect by poor electrification, that frictional electrification becomes insufficient easily.

[0006]

The jumping developing method is proposed in JP,55-18656,A etc. This applies magnetic toner very thinly on a sleeve, carries out frictional electrification of this, subsequently to an electrostatic image, approaches extremely and develops this. This method is a method excellent in the point which makes possible increase of the opportunity for a sleeve and a toner to

contact, and sufficient frictional electrification by applying magnetic toner thinly on a sleeve. However, there are unstable factors in connection with the insulating magnetic toner to be used in the developing method using insulating magnetic toner. As for it, into insulating magnetic toner, mixture dispersion of a considerable quantity of impalpable powder-like magnetic-oxide-of-iron particles is carried out.

Since this a part of magnetic-oxide-of-iron particle is exposed on the surface of particle toner, the mobility of magnetic toner and frictional electrification nature are influenced, and change or degradation of the various characteristics required of magnetic toner, such as the developing characteristic of magnetic toner and endurance, is caused as a result.

[0007]

It is considered to be the big cause that magnetic-oxide-of-iron particles have exposed that the problem mentioned above arises when the magnetic toner containing the conventional magnetic-oxide-of-iron particles is used on the surface of magnetic toner. Namely, when the low magnetic-oxide-of-iron particles of resistance are relatively exposed on the surface of magnetic toner as compared with the resin which constitutes a toner, In the fall of toner electrification performances, the fall of toner flow kinesis, and use of a long period of time moreover, degradation of a toner, such as generating etc. of the nonuniformity of the shade called toners, or the fall and sleeve ghost of the image concentration accompanying exfoliation of magnetic-oxide-of-iron particles by rubbing with a regulating member, etc. are caused. Although the proposal about the magnetic oxide of iron contained in magnetic toner is proposed conventionally, it has a point which should still be improved.

[0008]

On the other hand, after a toner's carrying out melting mixing of binding resin, the colorant, etc. and distributing uniformly, a fine grinding device grinds, and it classifies with a classifier, and is manufactured as a toner which has desired particle diameter (pulverizing method), but fine-particle-diameter-ization of a toner has restriction in the selection range of material. For example, a resin-colorants dispersing element is weak enough, and can pulverize by an usable manufacturing installation economically. In order to make a resin-colorants dispersing element weak, when actually pulverizing this resin-colorants dispersing element at high speed, the particles of a wide size range are easy to be formed, and the problem that the particles (particles ground too much) of a comparatively big rate are contained especially arises from this demand. In this way, when using a brittle high material as a toner for development in a copying machine etc., it receives pulverizing thru/or powdering often further.

[0009]

In pulverizing method, it is difficult to distribute thoroughly solid particulates, such as magnetic-oxide-of-iron particles or colorant, uniformly into resin, and becomes a cause of increase of a fogging, and a fall of image concentration by some degree of the distribution. Since magnetic-oxide-of-iron particles expose pulverizing method on the surface of a toner intrinsically, a problem surely remains in the mobility of a toner, or the electrifying stability under severe environment.

[0010]

That is, in pulverizing method, atomization of the toner demanded by high brilliance and high definition-ization has a limit, and a powder characteristic especially the uniform electrification nature of a toner, and mobility decline remarkably in connection with it.

[0011]

In order to conquer the problem of the toner by the above pulverizing method, and to fill the demand like the above further, the manufacturing method of the toner by a suspension polymerization method is proposed. Since atomization of a toner is easily possible and the shape of the toner obtained is still more nearly spherical, the toner (henceforth, polymerization toner) by suspension polymerization is excellent in mobility, and it becomes advantageous to high-definition-izing. However, that mobility and electrifying characteristic fall remarkably by containing magnetic-oxide-of-iron particles in this polymerization toner. This is for being easy to expose them to a toner surface, since magnetic-oxide-of-iron particles are generally hydrophilic



nature.

In order to solve this problem, refining of the surface characteristic of magnetic-oxide-of-iron particles becomes important.

[0012]

On the other hand, many are proposed about the surface treatment for the improvement in dispersibility of the magnetic-oxide-of-iron particles in polymerization toner. For example, the various silane-coupling-agent-treatment art of magnetic-oxide-of-iron particles is proposed by JP,59-200254,A, JP,59-200256,A, JP,59-200257,A, JP,59-224102,A, etc. However, although the dispersibility of the magnetic-oxide-of-iron particles in a toner improves to some extent by these processings, There is a problem that it is difficult to perform uniformly hydrophobing of a magnetic-oxide-of-iron particle surface, neither coalescence of magnetic-oxide-of-iron particles nor generating of magnetic-oxide-of-iron particles by which hydrophobing is not carried out can be avoided, but it is insufficient for raising the dispersibility of the magnetic-oxide-of-iron particles in a toner even on a good level.

[0013]

When this invention persons, on the other hand, did hydrophobing processing of the surface of magnetic-oxide-of-iron particles uniformly, it is distributing magnetic-oxide-of-iron particles uniformly inside particle toner, and intensifying moderately, and found out that the magnetic polymerization toner which has the outstanding picture characteristic which is not in the former was obtained. Since magnetic-oxide-of-iron particles do not exist in a toner surface substantially, the wear of a member which a toner contacts is controlled the electrostatic property of a toner is not only stable, but, and this magnetic polymerization toner shows the endurance which was excellent in the image forming device itself. Therefore, it drops and depends for intensity conventionally also about the material which constitutes a member, and the substitution to a cheap thing is attained. However, when it printed out over a long time depending on the kind of external additive made to adhere on the surface of a toner with such member composition, there was a problem that wear of a member arose.

[0014]

By the way, efforts to reduce the discharge of a life space, especially the organic volatile constituent to the interior of a room are performed in various fields in recent years. The trial which reduces the organic volatile constituent discharged from apparatus is made also about business machines, such as a printer, a copying machine, and fax, and various proposals are made also about the toner field. For example, it is indicated by JP,7-104514,A, JP,7-104515,A, JP,8-44110,A, and JP,10-142838,A about the toner which reduced the amount of organic volatile constituents.

[0015]

The amount of organic volatile constituents is reduced in JP,7-104514,A and JP,7-104515,A, and the toner whose main ingredients of an organic volatile constituent are a monomer and a polymerization solvent is indicated. However, since the amount of organic volatile constituents of the toner indicated in this gazette cannot say easily what was fully reduced and the main ingredients are comparatively low-boiling-point monomer and polymerization solvent, It is also difficult for the toner fusion to a photo conductor drum to arise in the print-out in an elevated temperature, and to prevent the bad smell from a fixing assembly.

[0016]

The toner containing the wax of specific physical properties which reduced the amount of volatile constituents is indicated by JP,8-44110,A. If this gazette is followed, a toner with good distribution of a wax component can be obtained, but the illustrated toner is pulverized toner which has a magnetic body on the surface, and has various problems mentioned above.

[0017]

The toner whose organic volatile constituent which carried out heat conglomeration of the pulverized toner underwater, and set the degree of mean circle form to 100-150 is 100 ppm or less is indicated by JP,10-142838,A. However, the binding resin for toners currently used in this gazette was not able to remove an organic volatile constituent necessarily by being a stage used

as a toner raw material, thinking that an organic volatile constituent is already removed, and heating underwater. It is hard to think that the organic volatile constituent contained in binding resin for toners is actually removable from a toner only by heating even if it is generally hydrophobicity and is water containing a surface-active agent. Therefore, even if it produces a toner according to the example of this gazette, and it can set the degree of mean circle form to 100-150, it is not necessarily easy for the amount of organic volatile constituents to be 100 ppm or less. In this gazette, when making water distribute pulverized toner, even if surface-active agents, such as a lot of polyvinyl alcohol and dodecylbenzenesulfonic acid, are used and it performs subsequent washing operation, these dispersing agents remain in a toner surface, and there is a problem especially in the electrostatic property under high-humidity/temperature. Since di-t-butylsalicylic acid zinc and magnetic-oxide-of-iron particles are exposed to a toner surface even if it performs heat conglomeration, it is related for the ability wearing out and delete the stability of electrification, and a member, and there is a problem.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

There is this invention in solving the above-mentioned problem. That is, it is hard to produce wear of the member of an image forming device, and the purpose of this invention can maintain the stable picture over a long period of time, and there is in providing the image formation method using the dry type toner and this dry type toner which do not have a bad smell by a volatile constituent in image formation.

[0019]

[Means for Solving the Problem]

In a toner which has a non-subtlety granular material on the surface of particle toner on which this invention contains binding resin, a wax, and colorant at least, In organic volatile constituent analysis of this toner the degree of mean circle form of this toner is 0.970 or more, and according to a head space method, The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of this toner / 150 \*\* ] (Y), Cooking temperature of this toner is a dry type toner, wherein a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass at 100 \*\* is 1.5 or more, X is 200 ppm or less and Y is 10-400 ppm.

[0020]

An electrifying process which this invention impresses [ electrifying process ] voltage to charge members, and furthermore electrifies image support,

An electrostatic latent image formation process which makes an electrostatic latent image form in electrified image support,

A developing process which forms a developing area by arranging image support which holds said electrostatic latent image on the surface, and toner support which supports a toner on the surface face to face, transfers said dry type toner to said electrostatic latent image in this developing area, and forms a toner image on image support,

A transfer process to which a transfer material is made to carry out electrostatic image transfer of the toner image formed on image support,

In an image formation method with which it \*\*\*\* and imaging is repeatedly performed on image support,

Said toner is an image formation method being a dry type toner of said this invention.

[0021]

[Embodiment of the Invention]

[The toner of this invention]

The degree of mean circle form of the toner of this invention is 0.970 or more.

[0022]

When the toner of this invention is made to contain magnetic-oxide-of-iron particles and it uses as magnetic toner, it is possible to acquire very few good pictures of a fogging because a toner forms a thin ear in a developing area and makes uniform one-piece magnetic toner [ one piece ] electrification, since circularity is very high.

[0023]

0.970 or more toners excel [ degree / of mean circle form ] in transfer nature dramatically. This has a small touch area of particle toner and a photo conductor, and is considered for the adhesion force to the photo conductor of the particle toner resulting from an image-force, Van der Waals force, etc. to decline.

[0024]

Under the present circumstances, in the circularity distribution of a toner, it is more preferred that mode circularity is 0.99 or more. It means that many of particle toner has the shape near a real ball as mode circularity is 0.99 or more, and transfer nature improves further.

[0025]

With the degree of mean circle form in this invention, and mode circularity. Use as an index which expresses the shape of particles quantitatively, and it measures using the TOA Medical Electronics flow type particle image analysis apparatus "FPIA-1000" in this invention. It asks for the circularity (ai) of the measured particles by following formula (I), and the value which \*\* (ed) total of the circularity of all the particles measured as following formula (II) showed further with the total particle number (m) is defined as the degree of mean circle form (am).

[0026]

Circularity (ai) =  $L_0/L$  (I)

[0027]

(Among a formula,  $L_0$  shows the boundary length of a circle with the same project area as a dry type particle toner image, and L shows the boundary length of the projection image of dry type particle toner.)

[0028]

[Equation 1]

$$\text{平均円形度 (a m)} = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad (I I)$$

[0029]

With mode circularity, circularity from 0.40 to 1.00 Less than [ 0.400 or more ] 0.410. Like less than [ 0.990 or more / less than / 0.410 or more / 0.420 — ] 1.000 and 1.000, for every 0.01, 61, circularity of each particle divided and measured is assigned to each divided range, respectively, and a frequency value is the circularity of a peak used as the maximum in circularity frequency distribution.

[0030]

"FPIA-1000" which is a measuring device used by this invention, After computing circularity of each particle, in calculation of the degree of mean circle form, it divides into a class which divided circularity 0.40-1.00 into 61 by circularity which was able to obtain particles, and the computing method which computes the degree of mean circle form using a center value and frequency of a division point is used. However, an error of each value of the degree of mean circle form computed by this computing method, and each value of the degree of mean circle form computed by formula using circularity of each particle mentioned above directly, It is a thing of a grade which can be disregarded that it is very small and substantially, and in this invention, a concept of a formula using circularity of each particle mentioned above for reasons of handling of data like shortening of calculating time or simplification of a calculation computing equation directly may be used, and such a computing method that carried out the partial change may be used.

[0031]

As a measurement procedure, it is as follows.

[0032]

Make 10 ml of water which is dissolving about 0.1 mg of surface-active agents distribute about 5 mg of toners, prepare dispersion liquid, irradiate dispersion liquid with an ultrasonic wave (20 kHz, 50W) for 5 minutes, and dispersion-liquid concentration is set to 5000-20,000 piece [ /micro ] l, It

measures with said device and asks for the degree of mean circle form and mode circularity not less than 3-micrometer of a particle group of a projected area diameter.

[0033]

The degree of mean circle form in this invention is an index of a degree of unevenness of a toner, and the degree of mean circle form serves as a small value, so that 1.000 is shown and the shape of surface type of a toner becomes complicated, when a toner is a perfect globular form.

[0034]

In this invention, as a method of making the degree of mean circle form of a toner 0.970 or more, Although a method and a monomer which manufacture particle toner directly with a suspension polymerization method mentioned above dissolve, the resin in an insoluble solvent, It can attain by various methods, such as a method of spraying into the air a molten mixture or a solution of a method of obtaining a spherical toner by the distributed polymerizing method which polymerizes a monomer under existence of dispersion stabilizer, a method of conglobating with heat particle toner manufactured with pulverizing method, and a toner raw material, and manufacturing a spherical toner.

[0035]

Among manufacturing methods of these toners, although a toner of a globular form [ method / by spraying ] is obtained easily, particle size distribution of an obtained toner becomes large easily. On the other hand, although a toner with which the distributed polymerizing method is acquired by obtaining a spherical toner easily shows very sharp particle size distribution, from a viewpoint concerning [ selection of material to be used being narrow or use of an organic solvent ] processing of a waste solvent, and the inflammability of a solvent, its manufacturing installation is complicated and it tends to make it complicated. In a manufacturing method by smoothing and conglobation processing of pulverized toner, it may not necessarily be easy to make the degree of mean circle form or more into 0.970, and great cost may arise in conglobation processing, or toner performance degradation may arise by down stream processing.

[0036]

On the other hand, circularity of particle toner and control of circularity standard deviation are dramatically easy for a method of manufacturing a toner of this invention with a suspension polymerization method, and it is an especially desirable manufacturing method.

[0037]

In making a toner of this invention contain magnetic-oxide-of-iron particles and considering it as magnetic toner, If the surface uses uniformly magnetic-oxide-of-iron particles by which hydrophobing processing was carried out as a toner raw material, in order that magnetic-oxide-of-iron particles which magnetic-oxide-of-iron particles have not exposed to a toner particle surface substantially may tend to obtain a toner intension-ized inside particle toner, A suspension polymerization method is an especially advantageous manufacturing method also at a point that can shave a member in contact with a toner, for example, a photoconductive drum, a fixing roller, a fixing film, etc., and \*\*\*\*\* is controlled.

[0038]

In organic volatile constituent analysis of a toner according [ a toner of this invention ] to a head space method, The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y), It is indispensable that a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] is 1.5 or more, and said X is 200 ppm or less, and said Y is 10-400 ppm.

[0039]

A fixed quantity of the amount of organic volatile constituents of a toner of this invention is performed using a head space method. A head space method seals a toner hermetically in a well-closed container, is constant temperature, after it carries out fixed time heating and makes between a sample and the gaseous phase an equilibrium situation, pours gas of a gas phase portion in a well-closed container into a gas chromatograph, and quantifies a volatile constituent.

Under the present circumstances, an organic volatile constituent is detected, using FID (hydrogen ion-ized detector) as a detector of a gas chromatograph. Although a method of dissolving a toner in a solvent, pouring into a gas chromatograph as analytical method of a volatile constituent in a toner conventionally, and quantifying is known, since a peak of a volatile constituent is buried in a solvent peak by this method, as assay of an organic volatile constituent of a toner, it is unsuitable.

[0040]

The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / on a measuring condition which a toner of this invention describes below, and / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y), A ratio (Y/X) of amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] is three or more still more preferably two or more preferably 1.5 or more.

[0041]

Magnetic-oxide-of-iron particles do not exist in a toner particle surface, this invention persons, substantially, And as a result of examining the endurance of spherical magnetic toner obtained by the polymerizing method, in combination with a certain kind of external additive. In order that a member to which particle toner and a toner contact harder [ which is a globular form ] might concentrate on one point via an external additive and toner shape might contact, even if magnetic-oxide-of-iron particles were not exposed to the surface, it became clear that it is easy to produce wear of a member. Isolation of an external additive produced when a toner with much isolation of an external additive from a toner particle surface becomes remarkable and several many wear of this member is printed out, There were amount (X) of organic volatile constituents of toluene conversion and correlation on the basis of toner mass, it was easy to separate an external additive, so that there was much the quantity, and it became clear that wear of a member is also promoted. [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] By one side, at the time of fixing, an external additive adhering to a toner particle surface is removed promptly, and a toner particle surface is exposed, Since heat transfer from a heat source to particle toner is [ it ] better for a heat source side and toner particle surfaces, such as a heat roller, to carry out direct contact and they can be fixed to paper by small quantity of heat, can say that it is desirable, but. By this invention persons' examination, so that there are many amounts of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y), An external additive of a toner particle surface became clear [ that fusion's are easy to be buried in an inside and outstanding fixability is revealed ] from the surface of beam particle toner at the time of fixing.

[0042]

Therefore, from a viewpoint of wear of a member, few directions of amount (X) of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] are preferred, The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass at cooking temperature at 150 \*\* of a toner (Y) can be said to be preferred [ more ones ] from a fixable viewpoint, The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / as a result of this invention person's repeating examination about these relative amounts / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y), A conclusion that it was indispensable that a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] is 1.5 or more was obtained.

[0043]

A result of having examined absolute magnitude of the amount of organic volatile constituents on each condition, That it is 200 ppm or less amount (X) of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] Prevention from isolation of an external additive, About the amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / it is required from a viewpoint of prevention from wear of a member, and / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y). Since the effect is reaching the ceiling above a certain constant value, and a problem is produced in the electrostatic property of a toner or it can also become a cause of a bad smell

from a fixing assembly if too not much large although it becomes good [ fixability ] so that it is large, The quantity (Y) needs to convert into toluene and to be in the range of 10–400 ppm, and it became clear that 20–200 ppm was an especially desirable range.

[0044]

The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / toner / of this invention / in cooking temperature of a toner / 150 \*\* ] (Y), Although it is indispensable that a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass [ in / in cooking temperature of a toner / 100 \*\* ] is 1.5 or more, and said X is 200 ppm or less, and said Y is 10–400 ppm, This can be attained by various methods. In manufacture of polymerization toner, by adjustment of polymerization conditions For example, a residual monomer, . Moreover it adjusts ullage, such as benzaldehyde and polymerization initiator residue, distill after an end of a polymerization, distill off these volatile constituents in a toner with water, and adjust ullage. Various methods, such as a method of adjusting the amount of volatile constituents in a toner, are employable by [ , such as adjusting the amount of volatile constituents in a toner with flush drying or vacuum drying, ] washing particle toner with a solvent in addition to a method known from the former.

[0045]

What is necessary is just to measure a fixed quantity of the amount of organic volatile constituents of a toner by a head space method as follows.

[0046]

300 mg of toners are weighed precisely to a vial bottle for head spaces (a capacity of 22 ml), and a seal is carried out by an exclusive septum by which Teflon (registered trademark) coating was carried out with a crimp cap using a crimper. This vial is set to a head space sampler, and it analyzes on condition of the following. And a gross-area value of a peak of obtained GC chart is computed by data processing. In this case, it deducts from toner measurement data about blank values, such as an organic volatile constituent which measure simultaneously as a vial of empty which has not enclosed a toner being blank, for example, volatilizes from a septum. The amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass, what weighed only toluene precisely in a vial — several points (for example, 0.1microl.) After measuring in the following analysis condition, respectively before doing 1.0microl preparation of and measuring a toner sample, 0.5microl and, What is necessary is to prepare an analytical curve from a charge and a toluene area value of toluene, and just to convert an area value of an organic volatile constituent of a toner into mass of toluene on the basis of toner mass based on this analytical curve.

[0047]

<Measuring device>

Head-space sampler: HEWLETT PACKARD 7694

Oven temperature: 100 \*\* and 150 \*\*

Sample cooking time: 60 minutes

Sample Loop (nickel):1ml

Loop temperature: 170 \*\*

Transfer-line temperature: 190 \*\*

Application-of-pressure time: 0.50 minute

LOOP FILL TIME: 0.01 minute

LOOP EQ TIME: 0.05 minute

INJECT TIME: 1.00 minutes

GC cycle time: 80 minutes

Carrier gas: helium

GC:HEWLETT PACKARD 6890GC (detector: FID)

Column: H.P.-1 (0.25 micrometer x 30 m in inside diameter)

Carrier gas: helium

Oven: It is a temperature-up 20-minute hold to 300 \*\* in a part for 20-minute hold and 20 \*\*/at 35 \*\*.

INJ: 300 \*\*

DET: 320 \*\*

Split loess, constant pressure (20 psi) mode

[0048]

A toner of this invention is a toner which has a non-subtlety granular material on the surface of particle toner, and it is preferred that a transition metal containing compound does not exist in the surface of particle toner which removed a non-subtlety granular material substantially.

Although a toner of this invention contains colorant as an essential ingredient, the state where these colorant that is a transition metal containing compound is not substantially exposed to a toner surface for example, when making particle toner contain magnetic-oxide-of-iron particles and a copper phthalocyanine as colorant is preferred. electrostatic property stabilized as it is in a state which colorant which is a transition metal containing compound exposed to a toner surface is not acquired -- wear of a member of an image forming device -- it can also delete -- it is easy to produce.

[0049]

If a transition metal containing compound does not exist substantially on the surface of particle toner here, For example, in the case of magnetic toner containing magnetic-oxide-of-iron particles, a ratio (B/A) of content (B) of an iron element to content (A) of a carbon element which exists in the surface of particle toner measured by X linear-light electronic spectroscopic analysis mentioned later says the state of being less than 0.001.

[0050]

To make a toner of this invention contain magnetic-oxide-of-iron particles, it is preferred that particle toner has high electrification quantity, and it is required for magnetic-oxide-of-iron particles which serve as a leak site of an electric charge on the surface for that purpose not to be exposed. When magnetic toner which magnetic-oxide-of-iron particles have furthermore exposed to a toner particle surface is used, members, such as a photo conductor by exposed magnetic-oxide-of-iron particles, can be deleted, and it becomes remarkable and is easier to appear than \*\*. However, if it is less than [ like \*\*\*\* (B/A) ] 0.001, i.e., magnetic-oxide-of-iron particles use magnetic toner hardly substantially exposed to a toner particle surface, it will become possible to reduce \*\*\*\* of a photo conductor remarkably. Of course, also in an image formation method which combined a contact transfer process, the effect is greatest, and it is possible to acquire a very high definition picture over a long period of time. if less than further (B/A) 0.0005 are used, it is more desirable from high definition and durable stability being markedly alike, and improving.

[0051]

In the case of magnetic toner in which a toner of this invention contains magnetic-oxide-of-iron particles, the ratio (B/A) of content (B) of an iron element to content (A) of a carbon element which exists in the magnetic toner particle surface can conduct surface composition analysis by ESCA (X linear-light electronic spectroscopic analysis), and can be computed.

[0052]

A device and a measuring condition of ESCA in this invention are as follows.

使用装置 : PHI 社製 1600S型 X線光電子分光装置

測定条件 : X線源 MgK $\alpha$  (400W)

分光領域 800 $\mu$ m $\phi$

[0053]

In this invention, surface-atoms concentration is computed from peak intensity of each measured element using a relative sensitivity factor of PHI offer.

[0054]

This measurement analyzes about particle toner which removed a non-subtlety granular material adhering to the surface. Put a toner in a solvent which does not dissolve particle toner, such as isopull pill alcohol, and it is specifically cleaned ultrasonically, After separating a non-subtlety

granular material adhering to particle toner and a toner particle surface in a solvent, it carries out by repeating a decantation, using a magnet etc., and with supernatant liquid, a non-subtlety granular material is removed, particle toner which remained is dried, and ESCA is measured. In this example mentioned later, it can measure similarly.

[0055]

As magnetic powder which particle toner is made to contain in order to use a toner as magnetic toner in this invention, magnetite and a mug -- magnetic oxides of iron, such as hematite and a ferrite, iron, and cobalt. An alloy of metal, such as metal, such as nickel, or these metal, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, manganese, selenium, titanium, tungsten, and vanadium, and its mixture are mentioned.

[0056]

especially a thing that uses as the main ingredients also in these magnetic oxides of iron which may also contain elements, such as Lynn, cobalt, nickel, copper, magnesium, manganese, aluminum, and silicon, such as a tri-iron tetraoxide and gamma-iron oxide, is preferred -- these -- one sort -- or two or more sorts are used together and it is used. These magnetic oxides of iron has [ a thing of 5-7 ] preferred Mohs hardness.

[0057]

As shape of magnetic-oxide-of-iron particles, although there are eight face pieces, six face pieces, a globular form, a needle, the shape of a piece of phosphorus, etc., when what has the few anisotropy of eight face pieces, six face pieces, a globular form, an unfixed type, etc. raises image concentration, it is desirable. Shape of such magnetic-oxide-of-iron particles can be checked by SEM (scanning electron microscope) etc.

[0058]

As magnetic properties of magnetic-oxide-of-iron particles in this invention, that 1 -  $100\text{Am}^2/\text{kg}$ , and whose coercive force 10 -  $200\text{Am}^2/\text{kg}$ , and residual magnetization are 1 - 30 kA/m under magnetic field 795.8 kA/m in saturation magnetization is used preferably.

[0059]

In this invention, the magnetic properties of magnetic-oxide-of-iron particles are feasible by a method of measuring by external magnetic field 796 kA/m at a room temperature of 25 \*\* using an oscillatory type magnetometer "VSMP-1-10" (made by Toei Industry).

[0060]

In the case of magnetic toner in which a toner of this invention contains magnetic-oxide-of-iron particles, as volume average particle diameter of magnetic-oxide-of-iron particles used, 0.01-1.0 micrometer is desirable still more preferred, and 0.05-0.5 micrometer is preferred. Since a fall of a black degree becomes remarkable, and tinting strength becomes insufficient as colorant of a toner for black and white and also condensation of magnetic-oxide-of-iron particles becomes strong when volume average particle diameter is less than 0.01 micrometer, it becomes the tendency for dispersibility to get worse. On the other hand, if volume average particle diameter exceeds 1.0 micrometer, tinting strength comes to be insufficient like common colorant. In addition, when using it as colorant for small grain diameter toner especially, it becomes difficult to make each particle toner distribute magnetic-oxide-of-iron particles of the number probable, and dispersibility gets worse easily.

[0061]

Volume average particle diameter of magnetic-oxide-of-iron particles can be measured using TEM (transmission electron microscope). A granular material sample of a toner to measure is specifically observed by TEM, particle diameter of 100 magnetic-oxide-of-iron particles in a view is measured, and it asks for volume average particle diameter.

[0062]

As a concrete observation method by above-mentioned TEM, After fully distributing particles which should be observed into an epoxy resin of room-temperature-setting nature, a method of observing a hardened material which might make it harden for two days in atmosphere with a temperature of 40 \*\* as a sample of a thin film integrated circuit with a microtome provided with a diamond gear tooth is illustrated.



[0063]

In making a toner of this invention contain magnetic-oxide-of-iron particles and manufacturing with a suspension polymerization method, When it is preferred that hydrophobing processing of the particle surface is carried out beforehand as for magnetic-oxide-of-iron particles to be used and hydrophobing of the particle surface of magnetic-oxide-of-iron particles is carried out, in a drainage system medium, When a method of carrying out a surface treatment is used hydrolyzing a coupling agent distributing magnetic-oxide-of-iron particles so that it may become primary particle diameter, homogeneity and especially since hydrophobing processing is carried out moderately, the surface of magnetic-oxide-of-iron particles is preferred. Coalescence of magnetic-oxide-of-iron particles does not produce this hydrophobing disposal method as easily as a method of carrying out dry processing in the gaseous phase, and electrification repulsion between magnetic-oxide-of-iron particles by hydrophobing processing works, and the surface treatment of the magnetic-oxide-of-iron particles is carried out in the state of the first [ about ] particles.

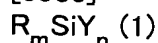
[0064]

A method of processing a magnetic-oxide-of-iron particle surface while a coupling agent is hydrolyzed in a drainage system medium, It is not necessary to use a coupling agent which generates gas like chlorosilanes and silazanes, and in the gaseous phase, magnetic-oxide-of-iron particles unite easily, good processing can also use now a high viscosity difficult coupling agent, and an effect of hydrophobing is still more greatest until now.

[0065]

As a coupling agent which can be used in a surface treatment of magnetic-oxide-of-iron particles used for this invention, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc. are mentioned, for example. A silane coupling agent is used more preferably and it is expressed with a general formula (1).

[0066]



R shows an ARUKO oxy group among [type, m shows an integer of 1-3, Y shows a hydrocarbon group like an alkyl group, a vinyl group, a glycidoxy group, and an methacrylic group, and n shows an integer of 1-3. However, it is  $m+n=4$ . ]

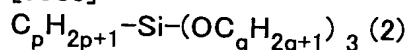
[0067]

As a silane coupling agent shown by the above-mentioned general formula (1), For example, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, Vinyltriacetoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Isobutyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Trimethylmethoxysilane, hydroxypropyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0068]

It is good to carry out hydrophobing processing of the magnetic-oxide-of-iron particles in a drainage system medium using an alkyltrialkoxysilane coupling agent especially expressed with a following general formula (2).

[0069]



[p shows an integer of 2-20 among a formula, and q shows an integer of 1-3.]

[0070]

If p in the above-mentioned formula is smaller than two, it will become easy [ hydrophobing processing ], but it is difficult to fully give hydrophobicity and it becomes difficult to control exposure of magnetic-oxide-of-iron particles from particle toner. If p is larger than 20, hydrophobicity will become enough, but coalescence of magnetic-oxide-of-iron particles increases, it becomes difficult to fully distribute magnetic-oxide-of-iron particles into a toner, and fogging and transfer nature serve as a deteriorating tendency.

[0071]

If q is larger than three, the reactivity of a silane coupling agent will fall and hydrophobing will

become is fully hard to be performed. It is good to use an alkyltrialkoxysilane coupling agent p in a formula indicates an integer (preferably integer of 3-15) of 2-20 to be, and q indicates an integer (preferably integer of 1 or 2) of 1-3 to be especially.

[0072]

The throughput is good to consider it as 0.1 to 10 mass part preferably 0.05 to 20 mass part to magnetic-oxide-of-iron particle 100 mass part.

[0073]

In this invention, a "drainage system medium" is a medium which is using water as a basic component. Specifically, water itself, a thing which added a little surface-active agents in water, a thing which added pH modifier in water, and a thing which added an organic solvent in water are mentioned as a drainage system medium.

[0074]

As a surface-active agent, a non ion system surface-active agent like polyvinyl alcohol is preferred. A surface-active agent is good to carry out 0.1-5 mass-part addition to water 100 mass part. Inorganic acid like chloride is mentioned as a pH modifier. As an organic solvent, methanol etc. may be mentioned and it may be added 0 to 500% to water.

[0075]

In order to process by a coupling agent in a drainage system medium as a surface treatment method of magnetic-oxide-of-iron particles, a method of agitating optimum dose of magnetic-oxide-of-iron particles and coupling agents in a drainage system medium is mentioned. For example, it is a mixer (specifically attritor, a high shearing mixing device like TK homomixer) which has an impeller, and it is good for magnetic-oxide-of-iron particles to fully carry out so that it may become a primary particle in a drainage system medium.

[0076]

In this way, since condensation of particles is not seen but hydrophobing processing of each particle surface is carried out uniformly, when it uses as a material for polymerization toner, dispersibility to inside of particle toner is dramatically good [ magnetic-oxide-of-iron particles which are obtained and by which the surface treatment was carried out ]. And there is no exposure from a toner particle surface, and polymerization toner almost near a globular form is obtained.

[0077]

In circularity, by using magnetic-oxide-of-iron particles by which the surface treatment was carried out by an above-mentioned coupling agent, mode circularity further 0.970 or more or more by 0.99. If a ratio (B/A) of content (B) of an iron element to content (A) of a carbon element which exists in the surface of a toner measured by ESCA becomes possible [ obtaining magnetic toner called less than 0.001 ] and uses this toner with an image formation method of this invention, high-definition stabilization can be attained. if (B/A) is made into less than 0.0005, high definition and durable stability will be markedly alike, and will improve.

[0078]

this invention -- business -- \*\*\*\* -- a magnetic oxide of iron -- a particle -- it is preferred to use ten to 200 mass part to binding resin 100 mass part. It is good to use 20 to 180 mass part still more preferably. In less than ten mass parts, tinting strength of a toner is scarce and control of fogging is also difficult. On the other hand, when 200 mass parts are exceeded, holding power by magnetism to toner support becomes strong, uniform distribution of magnetic-oxide-of-iron particles to each particle toner may not only become difficult, but development nature may fall or fixability may fall.

[0079]

A toner of this invention may make other publicly known colorant other than magnetic-oxide-of-iron particles contain. In this case, a publicly known color and paints are mentioned as usable colorant. These colorant may be used independently, and two or more sorts may be used together and used for it. If it is preferred to use one to 20 mass part to binding resin 100 mass part as for an addition of colorant other than these magnetic-oxide-of-iron particles and there are than one mass part, tinting strength is insufficient for it, and when more than 20 mass parts, fixability may get worse. [ few ]

[0080]

Cyanogen colorant, a magenta coloring agent, and a yellow coloring agent which are shown in the following besides being nigrosine dye/paints, carbon black, etc. as colorant other than magnetic-oxide-of-iron particles, for example are mentioned.

[0081]

As cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the Anthraquinone compound, a base color rake compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades can use suitably especially.

[0082]

As a yellow coloring agent, a compound etc. which are represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and allyl amide compound are used. Specifically, the C.I. pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, and 168 and 180 grades are used suitably.

[0083]

As a magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, Anthraquinone, a quinacridone compound, a base color rake compound, a naphthol compound, a benzimidazolone compound, a thioindigo compound, a perylene compound, etc. are used. The C.I. pigment red 2, 3, 5, 6, 7, and 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, and 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 and 254 are especially specifically preferred.

[0084]

That by which hydrophobing processing of the surface was carried out may be used for these colorant like the above-mentioned magnetic-oxide-of-iron particles. About magnetic-oxide-of-iron particles, it is possible by performing washing, desiccation, etc. suitably to adjust the amount of organic volatile constituents of a toner of this invention by removing residue, an impurity, etc. of a hydrophobing processing agent which were used for hydrophobing.

[0085]

Although binding resin which is a component of particle toner of a toner of this invention is conventionally chosen from a publicly known material arbitrarily, if an example is given, a styrene acrylic copolymer, polyester resin, an epoxy resin, etc. will be mentioned.

[0086]

If it is preferred that it is 50-70 \*\* as for glass transition point temperature (T<sub>g</sub>) of the above-mentioned binding resin and it is lower than 50 \*\*, the preservability of a toner will fall, and when higher than 70 \*\*, there is a tendency inferior to fixability. [ of a thing ]

[0087]

Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of binding resin can be measured like an endothermic peak by differential thermal analysis of a wax mentioned later. That is, glass transition temperature (T<sub>g</sub>) is performed according to "ASTMD3418-8" using DSC-7 by PerkinElmer, Inc. Correction for temperature of a device primary detecting element uses the heat of fusion of indium about amendment of quantity of heat using the melting point of indium and zinc. It is feasible by setting empty bread to a measuring sample for contrast using bread made from aluminum, and measuring by a part for heating-rate/of 10 \*\*.

[0088]

Although it can manufacture also with pulverizing method, since it is preferred that transition metal containing compounds, such as magnetic-oxide-of-iron particles, do not exist in a toner particle surface as for a toner of this invention, it is simpler to obtain a toner of this invention by the polymerizing method, and it is preferred. When obtaining a toner of this invention by the polymerizing method, a polymerization nature constituent which contains a polymerization nature monomer, a wax, and colorant at least can be obtained by polymerizing. As a polymerization nature monomer which can be used, under the present circumstances, styrene, methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic acid n-propyl, acrylic acid n-octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester, such as acrylic acid phenyl, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid n-propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic

acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic acid phenyl, It is arbitrarily chosen from monomers, such as methacrylic acid ester and other acrylonitrile, such as dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate, a methacrylonitrile, and acrylamide. By using what was fully refined, the above-mentioned monomer can adjust the amount of organic volatile constituents of a toner.

[0089]

The amount of organic volatile constituents of toluene [ cooking temperature / of a toner ] conversion on the basis of toner mass in 150 \*\* in this invention (Y), In order for cooking temperature of a toner to make a ratio (Y/X) with amount of organic volatile constituents (X) of toluene conversion on the basis of toner mass in 100 \*\* 1.5 or more, and for X to be 200 ppm or less and for Y to be 10-400 ppm, Simultaneously with a polymerization reaction, a decomposition product (for example, 2-ethylhexanoic acid produced by decomposition of benzoic acid and t-butylperoxy-2-ethylhexanoate which are produced by disassembly of benzoyl peroxide) of an initiator is removable in a post process if needed. In that case, various methods, such as distillation, desiccation, and washing, are used as an elimination means of an initiator decomposition product, for example, when decomposition products are carboxylic acid, such as benzoic acid. When a polymerization is substantially completed during a polymerization reaction, a method of making aqueous phase eluted by using as carboxylate carboxylic acid which is a decomposition product, and removing from a toner is employable by making pH of a system into alkalinity by sodium carbonate, sodium hydroxide, etc.

[0090]

As for a toner concerning this invention, in a DSC curve of a toner measured with a differential scanning calorimeter, it is preferred at the time of temperature up to have an endothermic peak at 45-90 \*\* more preferably 40-110 \*\*.

[0091]

Energies, such as heat and a pressure, are fixed to a toner image transferred on a transfer material on a transfer material after that, and a semipermanent picture is acquired. Under the present circumstances, generally hot calender roll type fixing is used well.

[0092]

If volume average particle diameter uses a toner of 10 micrometers or less, a very high definition picture can be acquired, but particle toner with fine particle diameter enters into a crevice between textiles of paper, when transfer materials, such as paper, are used, it becomes insufficient [ a receipt of heat from a roller for heat fusing ], and tends to generate low-temperature offset.

[0093]

However, in a DSC curve of a toner measured with a differential scanning calorimeter, if a toner is designed have an endothermic peak in the range of 40-110 \*\* at the time of temperature up, it will become possible to prevent \*\*\*\* of a photo conductor, reconciling high resolution nature and offset-proof nature. If said endothermic peak of a toner is smaller than 40 \*\*, a problem may arise in preservation stability-proof or electrostatic property, and if this endothermic peak is larger than 110 \*\*, it may become difficult to prevent \*\*\*\* of a photo conductor.

[0094]

Although there are various methods as a method of making the range of 40-110 \*\* revealing an endothermic peak at the time of temperature up, in a DSC curve of a toner measured with a differential scanning calorimeter, For example, when manufacturing a toner, it can attain easily by using a conventionally publicly known wax mentioned later as a part of raw material.

[0095]

Measurement of endothermic peak temperature of a toner or a wax is performed according to ASTM D 3418-8. "DSC-7" by PerkinElmer, Inc. is used for measurement, for example.

Correction for temperature of a device primary detecting element uses the heat of fusion of indium about amendment of quantity of heat using the melting point of indium and zinc. Empty bread is set to a measuring sample for contrast using bread made from aluminum, and it measures by a heating rate of 10 \*\* / min. As described above, glass transition temperature (Tg), such as a binding resin ingredient, can also be measured with the above-mentioned

measuring device.

[0096]

As a wax usable to a toner of this invention, A petroleum system wax and its derivatives, such as paraffin wax, microcrystallin wax, and PETORO lactam, A montan wax and its derivative, hydrocarbon wax by a Fischer Tropsch process, and its derivative, An oxide, and block copolymer with a vinyl system monomer and a graft denaturation thing are included in a derivative with natural wax, such as a polyolefine wax represented by polyethylene and its derivative, carnauba wax, and a candelilla wax, a derivative of those, etc. Although fatty acid, such as high-class fatty alcohol, stearic acid, and pulmitic acid, or a compound of those, acid amide wax, ester wax, ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal wax, etc. are mentioned, All have that preferred whose endothermic peaks in differential thermal analysis are 40-110 \*\* and further 45-90 \*\*. Removing a comparatively low-boiling-point impurity by distillation so that it is possible to adjust the amount of organic volatile constituents of a toner is also suitably performed by performing washing of the wax concerned, distillation, desiccation, etc.

[0097]

As for a wax used for a toner of this invention, it is preferred that it is the content of the range of 0.5 to 50 mass part to binding resin 100 mass part. If less than 0.5 mass parts of content are not enough as low-temperature offset depressor effect and 50 mass parts are exceeded, prolonged preservability will get worse, and the dispersibility of other toner materials may worsen and it may lead to aggravation of the mobility of a toner, or a fall of a picture characteristic.

[0098]

A toner of this invention may blend a charge controlling agent, in order to stabilize the electrification characteristic. A charge controlling agent which can use a publicly known thing as a charge controlling agent, is stabilized and can maintain electrification quantity with it is preferred. [ especially quick and electrification speed and ] [ constant ] When manufacturing a toner using a direct polymerization method, polymerization inhibition nature is low and especially a charge controlling agent that does not have substantially a meltable ghost to a drainage system carrier fluid object is preferred. As a concrete compound, as a negative system charge controlling agent, salicylic acid, alkyl salicylic acid, Metallic compounds of aromatic carboxylic acid like dialkyl salicylic acid, naphthoic acid, and Daika Lebon acid, A polymers type compound, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, carixarene, etc. which have metal salt of azo dye or an azo pigment or a metal complex, sulfonic acid, or a carboxylic acid group in a side chain are mentioned. A polymers type compound, a guanidine compound, a nigrosine series compound, an imidazole compound, etc. which have quarternary ammonium salt and this quarternary ammonium salt in a side chain as a positive system charge controlling agent are mentioned. Since a polymers type compound tends to make cooking temperature of a toner also in these the range of a request of the amount of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass at 150 \*\* (Y), it is used suitably.

[0099]

Also in a polymers type compound to obtain a negative triboelectric charging toner Sulfonic group content resin, [ especially ] For example, a copolymer of styrene and acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (salt), 3 element-system copolymer of styrene, n-butyl acrylate, and acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (salt), 3 element-system copolymer of styrene, 2-ethylhexyl acrylate, and acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid (salt), etc. are used suitably.

[0100]

Also adjusting the amount of organic volatile constituents of a toner and removing impurities which are possible, for example, are contained in a charge controlling agent, such as a raw material and a solvent, are also suitably performed by performing recrystallization of the above-mentioned charge controlling agent, washing, reprecipitation, judgment, desiccation, etc.

[0101]

It is what is determined as amount of charge controlling agent used by a toner production method including a kind of binding resin, existence of other additive agents, and a dispersion method, Although not limited uniquely, it is more preferably used in the range of 0.1 to 5 mass

part 0.1 to 10 mass part to binding resin 100 mass part.

[0102]

Addition of a charge controlling agent of a dry type toner of this invention does not need to be indispensable, and a charge controlling agent does not necessarily need to be included in a toner by using positively frictional electrification with a toner layer thickness regulating member or toner support.

[0103]

A toner of this invention has a non-subtlety granular material on the surface of particle toner.

[0104]

A non-subtlety granular material which it was added by particle toner for a fluid improvement of a toner and electrification equalization, and a non-subtlety granular material was mixed, and was added exists in the state where it adhered uniformly on the surface of particle toner.

[0105]

A non-subtlety granular material used for this invention is preferred, and primary [ an average of ] number particle diameter is 4–80 nm. When primary [ an average of ] number particle diameter of a non-subtlety granular material is larger than 80 nm, or when a non-subtlety granular material of 80 nm or less is not added, The mobility of a good toner is not obtained, and electrification grant to particle toner becomes uneven easily, and cannot avoid problems, such as increase of fogging, a fall of image concentration, and toner scattering. When number average primary particle diameter of a non-subtlety granular material is smaller than 4 nm, The cohesiveness of a non-subtlety granular material becomes strong, and it is easy to carry out an action as large floc of particle size distribution with firm cohesiveness be hard to understand not by a primary particle but by crack processing, and becomes easy to produce an image defect by damaging development, image support, or development support of floc, etc. As for primary [ an average of ] number particle diameter of a non-subtlety granular material, in order to make charged distribution of particle toner more uniform, it is more preferred that it is 6–35 nm.

[0106]

In this invention, a measuring method of primary [ an average of ] number particle diameter of a non-subtlety granular material, Contrasting a photograph of a toner mapped by an element which a non-subtlety granular material contains by ultimate analysis means, such as XMA (X-ray spectroscopic analysis) which are the photographs of a toner which carried out photomacrography by SEM, and was further attached to SEM. 100 or more primary particles of a non-subtlety granular material which adheres or separates and exists in a toner particle surface are measured, and it is obtained by asking for a number pitch diameter.

[0107]

As a non-subtlety granular material used by this invention, a non-subtlety granular material chosen from silica, alumina, and a titania or its multiple oxide can be used. As a multiple oxide of silica, silicic acid pulverized coal is mentioned, for example.

[0108]

It is usable in so-called both of wet process silica manufactured from dry process silica called what is called a dry method or fumed silica generated by vapor-phase oxidation of a silicon halogenide as silicic acid pulverized coal, water glass, etc. The dry process silica with few manufacture remnants, such as  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3^{2-}$ , with few [ and ] silanol groups in an inside of the surface and silicic acid pulverized coal is more preferred. In dry process silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminium chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a manufacturing process, it is also possible to obtain compound pulverized coal of silica and other metallic oxides, and they are also included.

[0109]

As for an addition of a non-subtlety granular material whose primary [ an average of ] number particle diameter is 4–80 nm, in this invention, it is preferred that it is 0.1 to 5.0 mass part to particle toner 100 mass part. As for the effect, less than 0.1 mass parts may not be enough as an addition, and fixability may worsen in 5.0 or more mass parts.

[0110]

A non-subtlety granular material in this invention is a gestalt also with preferred also giving a function of adjustment of electrification quantity of a toner, and Hitoshi Kougami of environmental stability by processing of carrying out hydrophobing processing of the non-subtlety granular material, although added for a fluid improvement of a toner, and electrification equalization of particle toner.

[0111]

If a non-subtlety granular material added by toner absorbs moisture, electrification quantity of particle toner will fall remarkably and toner scattering will happen easily.

[0112]

As a hydrophobing processing agent which carries out hydrophobing processing of the non-subtlety granular material, It is independent, or a processing agent like a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various modified silicone oil, a silane compound, a silane coupling agent, other organic silicon compounds, and an organic titanium compound may be used together and processed.

[0113]

Also in it, what was processed by the above-mentioned silicone oil is preferred, and more preferably, When hydrophobing processing of the non-subtlety granular material is carried out, if what was processed by silicone oil is used for a magnetic toner particle after processing, will maintain electrification quantity of particle toner highly also under a high-humidity environment, and toner scattering will be prevented, and also [ simultaneous or ] it may be.

[0114]

After performing a silanizing reaction by the above-mentioned hydrophobing processing agent, for example as the first step reaction, vanishing a silanol group by a chemical bond as a processing condition of such a non-subtlety granular material and carrying out hydrophobing processing, A method of forming a hydrophobic thin film in the surface by silicone oil as a second stage reaction is mentioned, and, thereby, hydrophobicity can be improved further. As a more desirable disposal method, a method of processing by silicone oil for a second stage reaction is mentioned as the first step reaction, using a silane compound as a hydrophobing processing agent.

[0115]

As the method of processing of silicone oil, a non-subtlety granular material and silicone oil which were processed, for example with a silane compound may be directly mixed using mixers, such as a Henschel mixer, and a method of spraying silicone oil may be used for a non-subtlety granular material. Or after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil, a method of adding a non-subtlety granular material, mixing and removing a solvent may be used. A method of using a sprayer at a point with comparatively little generation of floc of a non-subtlety granular material is more preferred.

[0116]

A thing of  $10\text{--}200,000\text{--mm}^2/\text{s}$  has [ a thing of further  $3,000\text{--}80,000\text{ mm}^2/\text{s}$  ] preferred viscosity [ in / in the above-mentioned silicone oil / 25 \*\* ]. By less than  $10\text{--mm}^2/\text{s}$ , there is no stability in a non-subtlety granular material, and there is a tendency for image quality to deteriorate, with heat and mechanical stress. When exceeding  $200,000\text{--mm}^2/\text{s}$ , there is a tendency for uniform processing to become difficult.

[0117]

Especially as such silicone oil, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alpha-methylstyrene modified silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluoride modified silicone oil, etc. are preferred, for example.

[0118]

A throughput of silicone oil has five to 20 preferably good mass part one to 23 mass part to non-subtlety granular material 100 mass part. If there is too little quantity of silicone oil, good hydrophobicity will not be acquired, but when too large, faults, such as fogging generating, may arise.

[0119]

As the above-mentioned silane compound for processing a non-subtlety granular material, organic silicon compounds, such as hexamethyldisilazane, etc. are mentioned, for example.

[0120]

A non-subtlety granular material used by this invention has [ a thing of the range of 20–300  $\text{m}^2/\text{g}$  ] preferred specific surface area by nitrogen absorption measured with a BET adsorption method.

[0121]

Specific surface area can be obtained by making nitrogen gas stick to a specimen surface in accordance with a BET adsorption method using surface area measuring instrument auto SOBU 1 (made by Yuasa Ionics), and computing specific surface area using a BET multipoint method. In this example mentioned later, it can measure similarly.

[0122]

A toner of this invention is the purpose of cleaning disposition superiors, and primary particle diameter exceeds 30 nm (specific surface area [ Preferably ]. less than 50- $\text{m}^2/\text{g}$ ). It is also one of the desirable gestalten to add further more desirable inorganic particles or organic particulates with primary particle diameter near a not less than (specific surface area [ Preferably ]. less than 30- $\text{m}^2/\text{g}$ ) 50-nm globular form. Specifically, spherical silica particles, spherical polymethylsilsesquioxane particles, spherical resin particles, etc. are used preferably, for example.

[0123]

An additive agent of further others in within the limits which does not have a substantial adverse effect on a toner of this invention, For example, Teflon (registered trademark) powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder, Or abrasive soap, such as cerium oxide powder, silicon carbide powder, and strontium titanate powder, Or for example, fluid grant agents, such as titanium oxide powder and aluminum oxide dust, a caking inhibitor and organicity of reverse polarity, and/or inorganic particles can also be used in small quantities as a development disposition top agent. It is possible for these additive agents to also carry out hydrophobing processing of the surface, and to use them.

[0124]

Also adjusting the amount of organic volatile constituents of a toner of this invention and it being possible, for example, removing residue, an impurity, etc. of a hydrophobing processing agent are also suitably performed by performing washing of a non-subtlety granular material or other additive agents, desiccation, etc.

[0125]

When making particle toner contain magnetic-oxide-of-iron particles and using as magnetic toner in this invention, When a project area nominal diameter of this particle toner is set to C and the minimum of distance of magnetic-oxide-of-iron particles and a toner surface in section observation of a toner using TEM is set to D, It is preferred that a particle number of particle toner which fills a relation of  $D/C \leq 0.02$  is not less than 50%, and it is not less than 75% desirably not less than 65% more preferably.

[0126]

When the number of particle toner which fills a relation of  $D/C \leq 0.02$  is less than 50%, in particle toner of the majority, magnetic-oxide-of-iron particles will not exist at all at least outside  $D/C = 0.02$  boundary line. In this case, if particle toner is assumed as a globular form, space where magnetic-oxide-of-iron particles do not exist when one particle toner is made into the whole space will exist in the surface side of particle toner at least 11.5%. Since it does not necessarily exist so that magnetic-oxide-of-iron particles may align uniformly in a contact position these days and a wall may be actually made inside particle toner, it is clear to become not less than 12%. in magnetic toner which comprises such particles — many — being easy to produce aggravation of fogging and a fall of the degree of picture ability by the charge up of a toner in the case of print-out of several sheets, the tendency becomes remarkable especially under low humidity environment.

[0127]



In this invention, as a measuring method of concrete D/C by TEM, A method of observing a hardened material which might make it harden for two days in atmosphere with a temperature of 40 °C after fully distributing particles which should be observed into an epoxy resin of room-temperature-setting nature as a sample of a thin film integrated circuit with remaining as it is or a microtome which was frozen and was provided with a diamond gear tooth is preferred.

[0128]

About a concrete deciding method of a rate of an applicable particle number, it is as follows.

[0129]

Particles for determining D/C in TEM ask for a projected area diameter from a cross-section area in a microphotograph, What is contained in width in which the value is 10% of number average particle diameter is made into applicable particle toner, about the applicable particle toner, the minimum (D) of distance of a magnetic-oxide-of-iron particle surface and this toner particle surface is measured, and D/C is calculated. In this way, calculated D/C value define a rate of 0.02 or less particle as that for which it asks by following formula (III). In order to perform high-precision measurement, one 10,000 to 20,000 times the magnification of this is preferred for a microphotograph at this time.

[0130]

In this invention, it observes with accelerating voltage of 100 kV, using a transmission electron microscope (Hitachi type H-600) as a device, and observation and measurement of are done using a microphotograph whose magnifying power is 10,000. In an example mentioned later, it can measure similarly.

[0131]

[Equation 2]

$$D/C \leq 0.02 \text{ を満足するトナー粒子の割合 (\%)} \\ = \frac{\text{該当トナー粒子のうち、} \\ D/C \leq 0.02 \text{ を満足するトナー粒子数}}{\text{円相当径が数平均粒径} \pm 10 \% \text{に} \\ \text{該当するトナー粒子の全数}} \times 100 \quad (III)$$

[0132]

In order to make into not less than 50% the rate of the particle toner which fills the relation of  $D/C \leq 0.02$  with this invention, Making small the ratio of the particle toner of the range of 0.03–0.1-micrometer particle diameter or particle toner with a particle diameter of 0.3 micrometers or more contained in magnetic-oxide-of-iron particles, or controlling the kind of finishing agent of magnetic-oxide-of-iron particles and the homogeneity of processing etc. is mentioned.

[0133]

In this invention, in order to develop minuter latent image dots faithfully further for high-definition-izing, it is preferred that volume average particle diameter of a toner is 3–10 micrometers and further 4–8 micrometers. Volume average particle diameter increases a transfer residual toner on a photo conductor from decline in transfer efficiency in a toner below 3 micrometers, a photo conductor can be shaved, and control of toner fusion becomes difficult. Since in addition to surface area of the whole toner increasing mobility as a granular material and churning nature fall, and it becomes a deteriorating tendency, and fogging and transfer nature can delete and cause uneven nonuniformity of a picture easily besides \*\*\*\*\*, to a toner used by this invention, it is not desirable.

[0134]

When volume average particle diameter of a toner exceeds 10 micrometers, it is easy to produce spilling in a character or a line image, and high resolution is hard to be obtained. If a device furthermore becomes high resolution, as for a not less than 8-micrometer toner, reappearance of 1 dot will tend to get worse. In order to maintain more stable electrostatic property and

development nature, it is preferred that volume average particle diameter of a toner is not less than 4 micrometers 8.0 micrometers or less.

[0135]

As for a coefficient of variation in number distribution of a toner of this invention, it is preferred that it is 35% or less. When a coefficient of variation exceeds 35%, weld to the photo conductor surface, a toner layer thickness regulating member, etc. breaks out easily, and an image defect may be produced. The coefficient of variation S1 in number distribution of particle toner is computed from lower type (IV).

[0136]

Coefficient-of-variation  $S1 = (S/D1) \times 100$  (IV)

(S shows a standard deviation value in number distribution of particle toner among a formula, and D1 shows number average particle diameters (micrometer) of a number standard searched for from number distribution.)

[0137]

Here, it is measurable with various methods, such as a "Coulter counter TA-II type" or a "coal tar multi-sizer" (made by a coal tar company), in volume average particle diameter, number average particle diameters, and particle size distribution of a toner. In this invention, a "coal tar multi-sizer" (made by a coal tar company) is used, Connecting an interface (product made from the department machine of a day) and "PC9801 personal computer" (made by NEC) which output number distribution and volume distribution, an electrolysis solution adjusts a NaCl aqueous solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, "ISOTON R-II" (made in coal tar scientific Japan) can be used. as a measuring method -- the inside of said 100-150 ml of electrolytic water solutions -- as a dispersing agent -- a surface-active agent -- 0.1-5 ml of alkylbenzene sulfonate is added preferably, and 2-20 mg of test portions are added further. It computes volume distribution and number distribution by an electrolysis solution suspended in a sample performing distributed processing for about 1 to 3 minutes with an ultrasonic dispersion machine, and measuring volume of not less than 2-micrometer particle toner, and the number by said coal tar multi-sizer, using a 100-micrometer aperture as an aperture.

[0138]

And volume average particle diameter (D4: let the median of each channel be a central value of a channel) of a volume reference searched for from volume distribution concerning this invention, and number average particle diameters (D1) and a number coefficient of variation (S1) of a number standard which were calculated from number distribution can be calculated. In this example mentioned later, it can measure similarly.

[0139]

As for intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m (1000 oersteds) of this magnetic toner, when using a toner of this invention as magnetic toner which made particle toner contain magnetic-oxide-of-iron particles, it is preferred that they are  $10 - 50 \text{ Am}^2 / \text{kg}$  (emu/g).

[0140]

Magnetic toner can prevent leakage of a toner by establishing a magnetic force generating means, and has conveyance nature or churning nature of a toner improved into a developer. In order that magnetic toner may form a chain-like cluster by establishing a magnetic force generating means so that magnetism may act on toner support, it becomes easy to prevent scattering of a toner.

[0141]

Although intensity of magnetization (saturation magnetization) in magnetic saturation is used as a quantity showing the magnetic properties of magnetic-oxide-of-iron particles, a reason for specifying intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m in this invention, It is because intensity of magnetization of magnetic toner in a magnetic field which actually acts on magnetic toner within an image forming device in this invention is important. When magnetic toner is applied to an image forming device, a magnetic field which acts on magnetic toner, In order not to enlarge disclosure of a magnetic field to outside of an image device, or in order to hold down cost of a magnetic field source low, In many image forming devices marketed, it was tens to 100

and tens kA/m, and magnetic field 79.6 kA/m (1000 oersteds) was chosen as a typical value of a magnetic field which actually acts on magnetic toner within an image forming device, and intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m was specified.

[0142]

Particle toner is made to contain magnetic-oxide-of-iron particles, and what is necessary is just to adjust an addition of magnetic-oxide-of-iron particles as a means to obtain such magnetic toner. If intensity of magnetization in the 79.6kA/m magnetic field of a toner is less than  $10\text{Am}^2/\text{kg}$ , The above-mentioned effect is not acquired, but if magnetism is made to act on toner support, a chain-like cluster of a toner will become unstable, and it becomes easy to produce image defects, such as fogging by the ability not to perform electrification grant to a toner uniformly, and image density unevenness. If intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m of magnetic toner is larger than  $50\text{Am}^2/\text{kg}$ , A transfer residual toner increases because the mobility of a toner will fall remarkably by magnetic condensation if magnetism is made to act on a toner, and transfer nature falls, or since there is much magnetic-oxide-of-iron particle weight which particle toner is made to contain, fixability falls.

[0143]

In this invention, it is preferred to manufacture a toner with the polymerizing method, especially a suspension polymerization method. In this suspension polymerization method, a monomer, colorant, a wax, and if needed A cross linking agent, After making a charge controlling agent and other additive agents dissolve or distribute uniformly and considering it as a monomer composition, Distribute this monomer composition using a stirrer suitable in a drainage system medium (for example, aqueous phase) containing dispersion stabilizer, a suspension polymerization reaction is made to perform using a polymerization initiator simultaneously, and a toner which has desired particle diameter is obtained. Since each particle toner shape is [ polymerization toner obtained with this suspension polymerization method ] mostly equal to a globular form, A toner which fulfills requirements for physical properties with circularity indispensable to this invention called 0.970 or more and physical properties rather than 0.99 or more whose mode circularity is still more preferred is easy to be obtained, and since it becomes comparatively more uniform [ such toners / distribution of electrification quantity ] still, it has high transfer nature.

[0144]

Next, a manufacturing method by a suspension polymerization method of polymerization toner in connection with this invention is explained. When manufacturing method \*\*\*\* of polymerization toner polymerizes a monomer composition containing a monomer mentioned above, particle toner is obtained directly.

[0145]

When manufacturing a toner of this invention by polymerization, resin may be added to a monomer composition which comprises said polymerization nature monomer, and it may polymerize in it. For example, an amino group which cannot be used since it dissolves in aqueous suspension in a monomer for water solubility and an emulsion polymerization is caused, To introduce a monomer component of hydrophilic functional group content, such as a carboxylic acid group, a hydroxyl group, a sulfonic group, a glycidyl group, and a nitrile group, into a toner. A form of copolymers, such as a random copolymer with vinyl compounds, such as these, styrene, or ethylene, a block copolymer, or a graft copolymer, is used, or it becomes usable in a form of polyaddition polymers, such as polycondensation bodies, such as polyester and polyamide, polyether, and polyimine. If a polymer containing such polar functional groups is made to live together in a toner, phase separation of the above-mentioned wax component is carried out, intensification becomes more powerful, and a good toner of offset-proof nature, blocking resistance, and low temperature fixability can be obtained. When using a polymer containing such polar functional groups, 5,000 or more are preferred and the weight average molecular weight is used. Since it is especially easy to concentrate this polymer near the surface or less by 4,000, bad influence takes place to development nature, blocking resistance, etc. easily, and it is not [ less than 5,000 molecular weight ] desirable. Especially as a polar polymer, resin of a polyester

system is preferred.

[0146]

As resin which may add resin other than the above in a monomer composition for the purpose of improvement of dispersibility and fixability of material, or a picture characteristic, etc., and is used, For example, styrene, such as polystyrene and polyvinyl toluene, and a single polymer of the substitution product; A styrene propylene copolymer, A styrene vinyltoluene copolymer, a styrene vinylnaphthalene copolymer, A styrene methyl acrylate copolymer, a styrene ethyl acrylate copolymer, A styrene butyl acrylate copolymer, a styrene acrylic acid octyl copolymer, A styrene acrylic acid dimethylaminoethyl copolymer, a styrene methyl methacrylate copolymer, A styrene ethyl methacrylate copolymer, a styrene butyl methacrylate copolymer, A styrene dimethylaminoethyl methacrylate copolymer, a styrene vinylmethyl ether copolymer, A styrene vinylethyl ether copolymer, a styrene vinyl methyl ketone copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene butadiene copolymer, a styrene isoprene copolymer, a styrene maleic acid copolymer, and a styrene ester maleate copolymer; Polymethylmethacrylate, polybutyl methacrylate, Polyvinyl acetate, polyethylene, polypropylene, a polyvinyl butyral, They can use it, silicone resin, polyester resin, polyamide resin, an epoxy resin, polyacrylic resin, rosin, denaturation rosin, terpene resin, phenol resin, aliphatic series or alicycle fellows hydrocarbon resin, aromatic system petroleum resin, etc. being able to be independent, or mixing them.

[0147]

As an addition of these resin, one to 20 mass part is preferred to monomer 100 mass part. In less than one mass part, the addition effect is small, and when 20 or more mass parts add on the other hand, there is a tendency for a physical-properties design of versatility of polymerization toner to become difficult.

[0148]

If a polymer of a different molecular weight from the molecular weight range of a toner produced by polymerizing a monomer is dissolved into a monomer and it polymerizes, a high toner of offset-proof nature with large molecular weight distribution can be obtained.

[0149]

When manufacturing a toner of this invention by the polymerizing method, a cross linking agent may be added and it is 0.001 to 5 mass part to monomer 100 mass part as a desirable addition.

[0150]

A compound which mainly has here a double bond which can polymerize two or more pieces as a cross linking agent is used, For example, aromatic divinyl compound; for example, ethylene glycol diacrylate, such as divinylbenzene and divinylnaphthalene, Carboxylate which has two double bonds, such as ethylene glycol dimethacrylate and 1,3-butanediol dimethacrylate; Divinylaniline, A compound which has divinyl compound [ , such as divinyl ether, a divinylsulfide, and a divinylsulfone, ]; and three or more vinyl groups; independent or it is used as a mixture.

[0151]

In order to fill limitation ( $Y/X \geq 1.5$ ,  $X \leq 200$  ppm,  $Y = 10-400$  ppm) of the amount of organic volatile constituents of a toner concerning this invention in this invention, It is more desirable it to be preferred to use a fully refined cross linking agent, for example, to use [ rather than ] fully refined divinylbenzene using a thing which contains diethylbenzene which can serve as an organic volatile constituent several percent and which is usually marketed, when using divinylbenzene as a cross linking agent.

[0152]

When manufacturing a toner of this invention with a suspension polymerization method, In an above-mentioned polymerization nature monomer, colorant, a wax, and if needed A plasticizer, a charge controlling agent, A monomer composition which made a cross linking agent and other additive agents dissolve or distribute suitably uniformly therefore to dispersion machines, such as a homogenizer, a ball mill, a colloid mill, and an ultrasonic dispersion machine, is suspended in a drainage system medium containing dispersion stabilizer. At this time, particle diameter of particle toner from which a way made into size of desired particle toner at a stretch using a high-speed dispersion machine like a high speed stirrer or an ultrasonic dispersion machine is obtained becomes sharp.

## [0153]

When manufacturing a toner by the polymerizing method, it is preferred to use a polymerization initiator, but it may add at the same time it adds other additive agents in a polymerization nature monomer as a stage of polymerization initiator addition, and just before being suspended in a drainage system medium, it may mix. Immediately after a granulation, before starting a polymerization reaction, a polymerization initiator which dissolved in a polymerization nature monomer or a solvent can also be added. After a granulation should just perform churning which is a grade by which a particle state is maintained and floating and sedimentation of particles are prevented using the usual agitator.

## [0154]

As a polymerization initiator, although various things, such as a peroxide system polymerization initiator and an azo polymerization initiator, can be used, in order for especially cooking temperature of a toner to obtain a toner with little amount (X) of organic volatile constituents of toluene conversion on the basis of toner mass in 100 \*\*, a peroxide system polymerization initiator is preferred. As a peroxide system polymerization initiator which can be used, as an organic system, Peroxy ester, peroxy dicarbonate, dialkyl peroxide, They are mentioned by peroxy ketal, ketone peroxide, hydroperoxide, and diacyl peroxide, and as an inorganic system, They are mentioned by persulfate, hydrogen peroxide, etc. and specifically, T-butyl peroxyacetate, t-butyl peroxy laurate, T-butylperoxy perpivalate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, T-butylperoxy isobutylate, t-butylperoxy neodecanoate, t-hexyl peroxy acetate, t-hexyl peroxy laurate, t-hexyl peroxy pivalate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy isobutyrate, t-hexylperoxy neodecanoate, T-butyl peroxybenzoate, alpha, and alpha'-bis(neodecanoly peroxy) diisopropylbenzene, cumyl-peroxy-neodecanoate, 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl butylperoxy 2-ethylhexanoate, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxyneodecanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, 2,5-dimethyl- 2,5-bis(2-ethylhexanoyl peroxy)hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy SOPUROPIRUMONO carbonate, tert-butyl peroxide isopropylmono- carbonate, Tert-butyl peroxide 2-ethylhexyl mono- carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2,5-dimethyl- 2,5-bis(benzoylperoxy)hexane, Tert-butyl peroxide m-toluoyl benzoate, bis(tert-butyl peroxide)isophthalate, t-butyl PAOKISHIMA laic acid one, t-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, Peroxy ester, such as 2,5-dimethyl- 2,5-bis(m-toluoyl peroxy)hexane; Diacyl peroxide; diisopropyl peroxy dicarbonate, such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, and isobutyryl peroxide, Peroxy dicarbonate, such as bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate; 1,1-di-t-butylperoxycyclohexane, 1,1-di-t-hexyl peroxy cyclohexane, the 1,1-di-tert-butyl peroxide 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, Peroxy ketals, such as 2,2-Di-t-butylperoxy-butane; Di-t-butyl peroxide, Dialkyl peroxide, such as dicumyl peroxide and t-butyl cumyl peroxide; t-BUCHIRUPAOKI sialyl mono- carbonate etc. are mentioned as others. As an azo polymerization initiator which can be used, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile) and 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, azobisisobutyronitrile, etc. are illustrated.

## [0155]

Two or more sorts of these polymerization initiators can also be used if needed.

## [0156]

If a polymerization reaction is performed with an addition of 0.5 to 20 mass part to monomer 100 mass part, among the molecular weights 10,000-100,000, the polymerization initiator used by this invention can obtain a polymer which has the maximum, and can give desirable intensity and the suitable melting characteristic to a toner.

## [0157]

As dispersion stabilizer used when manufacturing a toner of this invention by the polymerizing method, Even if generation of an ultrafine particle which can cause an image defect is controlled and it changes reaction temperature, dispersion stability is good and easy also for washing, and if a publicly known surface-active agent, and organicity and an inorganic dispersing agent can be used and an inorganic dispersing agent is used especially, since it is hard to have an adverse effect on a toner, it can be used preferably. As an example of such an inorganic dispersing agent, calcium phosphate, magnesium phosphate, Phosphoric acid polyvalent metallic salt, such as

aluminium phosphate and zinc phosphate, calcium carbonate, Inorganic oxides, such as mineral salt of carbonate, such as magnesium carbonate, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, etc., calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, silica, bentonite, and alumina, are mentioned.

[0158]

As for these inorganic dispersing agents, it is desirable to use 0.2 to 20 mass part alone to polymerization nature monomer 100 mass part. It may use together with these inorganic dispersing agents, and a surface-active agent of 0.0001 to 0.1 mass part may be used.

[0159]

As a surface-active agent, dodecylbenzene sodium sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, sodium stearate, potassium stearate, etc. are mentioned, for example.

[0160]

When using the above-mentioned inorganic dispersing agent, a commercial thing may be used as it is, but particles of this inorganic dispersing agent can be made to be able to generate in a drainage system medium, and this can also be used as dispersion stabilizer. For example, by being able to mix sodium phosphate solution and a calcium chloride aqueous solution under high-speed churning, being able to make calcium phosphate particles of insoluble in water nature generate in the case of calcium phosphate, and using this, In the range whose volume average particle diameter is 3-10 micrometers, particle toner with sharp particle size distribution is easy to be obtained. Although a water-soluble sodium chloride salt carries out a byproduction simultaneously at this time, since the dissolution in water of a polymerization nature monomer will be controlled and it will become difficult to generate an ultrafine particle of submicron size by an emulsion polymerization if water soluble salt exists in a drainage system medium, it is more convenient.

[0161]

When dispersion stabilizer is used, it is desirable to remove this dispersing agent after toner production, and since a big problem will arise in electrostatic property, especially environmental stability in many cases if a dispersing agent remains in a toner surface, removing as much as possible is preferred.

[0162]

For example, when tricalcium phosphate is used as a dispersing agent. It is possible by dissolving tricalcium phosphate and repeating a back fault of it, and rinsing to remove tricalcium phosphate nearly thoroughly by adding acid to suspension which a polymerization ended using character which this dispersing agent dissolves in water with acidity. When dissolving tricalcium phosphate, removal of tricalcium phosphate is possible for a short time by making more preferably into less than two pH of a drainage system medium by which particle toner is being suspended less than four. Chloride, nitric acid, sulfuric acid, etc. are mentioned as acid which can be used in this case.

[0163]

Generally in said polymerization process, not less than 40 \*\* of polymerization temperature polymerizes by setting it as temperature of 50-120 \*\*. When it polymerizes in this temperature requirement, the waxes which should be stopped inside are preferred from more becoming depositing according to phase separation and perfect [ intension-izing ].

[0164]

A toner can be obtained by polymerization toner particles performing filtration, washing, and desiccation, mixing a non-subtlety granular material, and making them adhere to the surface by a publicly known method after an end of a polymerization.

[0165]

It is also one of the desirable gestalten of this invention to put a classification process into a manufacturing process and to cut coarse powder and fines.

[0166]

When manufacturing a toner of this invention by the polymerizing method, after a polymerization reaction is completed substantially, the amount of organic volatile constituents of a toner can

also be adjusted by removing organic volatile constituents, such as a residual monomer which are distilled and is contained in particle toner with water, if needed. An organic volatile constituent is also removable by washing obtained particle toner with water (a surface-active agent may be contained) or an organic solvent. When washing particle toner using an organic solvent, particle toner, such as methanol, ethanol, and isopropanol, is not dissolved, for example, but it is preferred to use a comparatively low solvent and the boiling point's solvent mixed with water at an arbitrary rate is still more preferred. It is also possible to wash a toner after carrying out external addition of the non-subtlety granular material at particle toner.

[0167]

[An image formation method of this invention]

Next, an image formation method of this invention is explained. An image formation method of this invention has the feature to have used a toner of this invention, and has an electrifying process, an electrostatic latent image formation process, a developing process, and a transfer process at least. A case where magnetic toner which made a toner contain magnetic-oxide-of-iron particles is hereafter used as a toner of this invention is mentioned as an example, and it explains concretely.

[0168]

In drawing 1, the charged roller 5 which is a contact electrification member, the development counter 11 which is developing means, the transfer roller 3 which is transfer means, the cleaner 4, and feed roller 8 grade are provided in the circumference of the photoconductive drum 1 as image support. And the photoconductive drum 1 is charged in  $-700\text{V}$  with the charged roller 5. [impressed electromotive force is volts alternating current- $2.0\text{kVpp}$  ( $\text{Vpp}$ : potential between peaks), and direct-current-voltage- $700\text{-Vdc}$ ]. And it is exposed by irradiating the photoconductive drum 1 with the laser beam 7 with the laser generator 6. An electrostatic latent image on the photoconductive drum 1 is developed with one-ingredient magnetic toner by the development counter 11, and is transferred on the transfer material P by the transfer roller 3 contacted by the photoconductive drum 1 via a transfer material. The transfer material P which carried a toner image is carried to the anchorage device 10 by transportation belt 9 grade, and it is fixed to it on the transfer material P.

[0169]

A toner left behind on the photoconductive drum 1 in part is cleaned with the cleaner 4 which is a cleaning means. As shown in drawing 2, the development counter 11 approaches the photoconductive drum 1, and Aluminum, The cylindrical toner support 2 (henceforth a "developing sleeve") made from non-magnetic metal, such as stainless steel, is allocated, and a gap of the photoconductive drum 1 and the developing sleeve 2 is maintained by about 300 micrometers by a sleeve / photo conductor gap holding member which is not illustrated. This gap can be changed as occasion demands. In the developing sleeve 2, the magnet roller 14 is fixed and allocated in same mind with the developing sleeve 2. However, the developing sleeve 2 is pivotable. In the magnet roller 14, two or more magnetic poles possess like a graphic display, development and N1 influence the amount regulation of toner coats, S2 influences incorporation/conveyance of a toner, and S1 has influenced blow-off prevention of a toner N2.

[0170]

A toner is applied to the developing sleeve 2, adheres and is conveyed. As a toner layer thickness regulating member which regulates a toner amount conveyed, the elastic blade 13 is allocated and a toner amount conveyed with contact pressure to the developing sleeve 2 of the elastic blade 13 in a developing area is controlled. In a developing area, developing bias of direct current voltage and a volts alternating current is impressed between the photoconductive drum 1 and the developing sleeve 2, and a toner on the developing sleeve 2 flies on the photoconductive drum 1 according to an electrostatic latent image, and serves as a visible image.

[0171]

As an example of a developing method which uses a toner of this invention, toner support and an electrostatic charge image carrier explain a system which is non-contact.

[0172]

In a non-contact developing method, on toner support, it is thickness thinner than the maximum access distance (between S-D) of a toner support-photo conductor (electrostatic charge image carrier), magnetic toner is applied, and negatives are developed by impressing an alternating electric field. That is, by a layer thickness regulating member which regulates magnetic toner on toner support, rather than the maximum contiguity gap of a photo conductor and toner support, it is set up so that toner layer thickness on toner support may become small. In this case, a layer thickness regulating member which regulates magnetic toner on toner support is an elastic member, and being contacted by toner support via a toner is preferred especially from a viewpoint to which uniform electrification of the magnetic toner is carried out.

[0173]

As for toner support, it is preferred to have 100-1000-micrometer clearance and to be installed face to face to a photo conductor, and it is still more preferred to have the clearance which is 120-500 micrometers, and to be installed face to face. Since change of the developing characteristic of a toner to deflection of clearance will become large if clearance over a photo conductor of toner support is smaller than 100 micrometers, it becomes difficult to mass-produce an image forming device with which it is satisfied of a stable picture characteristic. If clearance over a photo conductor of toner support is larger than 1000 micrometers, in order for the flattery nature of a toner to a latent image on a photo conductor to fall, there is a tendency to cause image quality degradation, such as a fall of definition and a fall of image concentration.

[0174]

In this invention, it is preferred to make it laminate so that a toner layer of 5 - 50 g/m<sup>2</sup> may be formed on toner support. If a toner amount on toner support is smaller than 5 g/m<sup>2</sup>, sufficient image concentration will be hard to be obtained and nonuniformity of a toner layer by electrification of a toner becoming superfluous will be produced. If a toner amount on toner support increases more than 50 g/m<sup>2</sup>, it will become easy to produce toner scattering.

[0175]

As for surface roughness Ra (JIS arithmetical mean deviation of profile) of a toner bearing body used for this invention, it is preferred that it is in the range of 0.2-3.5 micrometers. In less than 0.2 micrometer, electrification quantity on toner support becomes high, and Ra becomes insufficient [ development nature ] easily. If Ra exceeds 3.5 micrometers, unevenness will arise in lamination of a toner on toner support, and it will be easy to become the unevenness of concentration on a picture. As for surface roughness Ra, it is still more preferred that it is in the range of 0.5-3.0 micrometers.

[0176]

In this invention, surface roughness Ra of toner support is equivalent to arithmetical mean deviation of profile measured using a surface roughness measuring instrument "surfboard coda SE-30H" (made by Kosaka Laboratory, Ltd., Ltd.) based on JIS surface roughness (JIS B 0601). When a 2.5-mm portion was sampled as measurement length a in the direction of that center line from a roughness curve, the direction of the X-axis and longitudinal magnification is expressed with a Y-axis and a roughness curve is specifically expressed with  $y=f(x)$  for a center line of this sampling portion, A value calculated by following formula (V) is expressed with micrometer

[0177]

[Equation 3]

$$R_a = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx \quad (V)$$

[0178]

As toner support which has the surface roughness (Ra) of a mentioned range, the conductive cylinder formed with metal or alloys, such as aluminum and a stainless steel, is used preferably. The conductive cylinder may be formed with the resin composition which has a sufficient



mechanical strength and conductivity, and a conductive rubber roller may be used. The gestalt of the above endless belts which are not restricted cylindrical but are rotated may be carried out. The resin layer may be used for these as an enveloping layer.

[0179]

In order to make surface roughness (Ra) of toner support in this invention into a mentioned range, it becomes possible by changing a polishing condition of a surface of toner support, for example. That is, if toner support surface lapping is performed coarsely, the surface roughness can be enlarged, and if surface lapping is performed finely, the surface roughness can be made small.

[0180]

When a resin layer is used, a conductive particle etc. which are later mentioned to this resin layer are added, and surface roughness can be adjusted also with the particle diameter and addition.

[0181]

As for magnetic toner concerning this invention, since it has high electrifying capability, it is preferred to control the total electrification quantity of a toner when developing negatives.

[0182]

As for the surface of toner support concerning this invention, it is preferred to be covered with a resin layer which distributed a conductive particle and/or lubricant.

[0183]

It is preferred to be independent, or to combine two or more kinds of conductive metallic oxide and metallic double oxides, such as carbon black, graphite, and a conductive zinc oxide, and to use them as a conductive particle contained in a resin layer which covers the toner support surface. As resin in which this conductive particle and/or lubricant are distributed, Publicly known resin like phenol system resin, epoxy system resin, polyamide system resin, polyester system resin, polycarbonate system resin, polyolefin system resin, silicone series resin, fluororesin, styrene resin, and acrylic resin is used. Especially thermosetting resin or resin of a photoresist is preferred.

[0184]

In a non-contact developing method, it is preferred to give speed difference for movement speed of toner support which supports a toner with a developing process and is conveyed to a developing area to movement speed of a photo conductor. By establishing such speed difference, it is because particle toner can fully be supplied to the photo conductor side from the toner support side and a good picture can be acquired.

[0185]

In this invention, it may be moving in the move direction and the direction of the image support surface, and the toner support surface which supports a toner may be moved to an opposite direction. When the move direction is the direction, it is desirable that it is not less than 70% in a ratio to movement speed of image support. When it is less than 70%, imaging quality is sometimes bad. The more a movement speed ratio increases, the more, there is much quantity of a toner supplied to a developing area, desorption frequency of a toner increases to a latent image, an unnecessary portion fails to be scratched and a picture faithful to a latent image is acquired by repetition of being given to a required portion. Specifically, it is preferred that movement speed of the toner support surface is the speed of 0.7 to 7.0 times of this to movement speed on the surface of image support.

[0186]

In a developing area, in order to transfer this magnetic toner to an electrostatic latent image and to develop it, an AC electric field is impressed, but field intensity between peaks is  $3 \times 10^6 - 1 \times 10^7$  V/m at least, and, as for an AC electric field in this case, it is preferred that it is the frequency of 100-5000 Hz. It is also a desirable gestalt to superimpose DC bias.

[0187]

Next, an electrifying process is explained.

[0188]

In this invention, although a non-contact electrifying process like an electrifying process which uses an electrification unit using corona discharge is also available, a contact electrification method make charge members contact a photo conductor is the desirable charging method. In this case, as a contact electrification member, it is preferred to use a charged roller.

[0189]

As a desirable process condition when a charged roller as shown in drawing 1 is used, contact pressure of a roller member is 4.9 – 490 N/m (5 – 500 g/cm), and what superimposed a volts alternating current on direct current voltage or direct current voltage is used. When using what superimposed a volts alternating current on direct current voltage, volts alternating current = 0.5 – 5kVpp, number of ac cycles 50–5kHz, and direct-current-voltage = 0.2–5kV are preferred.

[0190]

As other electrifying means, there are a method of using an electrifying blade, and a method of using a conductive brush. Also when using these contact electrifying means, it is effective in high tension becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0191]

As a charged roller as a contact electrification member, and construction material of an electrifying blade, conductive rubber is preferred and a mold-release characteristic tunic may be provided in the surface. As a mold-release characteristic tunic, nylon system resin, PVdF (polyvinylidene fluoride), PVdC (polyvinylidene chloride), and a fluoride acrylic resin are applicable.

[0192]

It appears to obtain higher contact nature in a contact part of a contact electrification member and image support by establishing relative velocity difference in movement speed of the surface of charge members and movement speed of the surface of image support which form a contact part.

[0193]

As for a contact electrification member and image support, it is preferred to make it move to an opposite direction mutually in a contact part. For example, a contact electrification member is rotated and, as for the move direction on the surface of image support, it is [ the hand of cut ] still more desirable in a contact part to constitute so that it may rotate to an opposite direction.

[0194]

Although it is also possible to move charge members in the same direction as the move direction on the surface of image support, and to give speed difference, Since it becomes large compared with a time of number of rotations of charge members being an opposite direction in a forward direction for obtaining the same peripheral-speed ratio as an opposite direction in order that contact electrification nature may be dependent on a ratio of peripheral speed of image support to peripheral speed of charge members, it is made more advantageous [ to move charge members to an opposite direction ] in respect of number of rotations. A peripheral-speed ratio described here can be expressed with lower type (VI).

[0195]

Peripheral-speed ratio (%) = (charge-members peripheral-speed / image support peripheral speed) x 100 (VI)

[0196]

Although the impression electrifying bias to a contact electrification member can acquire electrostatic property only with good direct current voltage, a volts alternating current (alternation voltage) may be superimposed on direct current voltage like the above-mentioned device shown in drawing 1.

[0197]

As for a volts alternating current at this time, it is preferred that it is what has the peak voltage of less than  $2 \times V_{th}$  ( $V_{th}$ : firing potential in direct-current-voltage impression) (V).

[0198]

Unless peak voltage of a volts alternating current impressed to direct current voltage is less than  $2 \times V_{th}$ , potential on image support may become unstable and it is not desirable. As a volts

alternating current at the time of impressing bias on which a volts alternating current was superimposed by direct current voltage, it has the peak voltage of less than  $V_{th}$  more preferably. Image support can be electrified without accompanying this by a substantial discharge phenomenon.

[0199]

Next, a transfer process is explained.

[0200]

In this invention, although a non-contact transfer process like a transfer process which uses a transfer device using corona discharge may be sufficient, it is the contact transfer method that a transfer member is in contact with a photo conductor via a transfer material, and transfers by this transfer member preferably.

[0201]

It is preferred that it is more than linear pressure 2.9 N/m (3 g/cm) as contact pressure of a transfer member, and it is more than 19.6 N/m (20 g/cm) more preferably. Since generating of a conveyance gap of a transfer material and inferior transfer takes place that a linear pressure as contact pressure is less than 2.9 N/m easily, it is not desirable.

[0202]

As a transfer member in a contact transfer process, a device which has a transfer roller or a transfer belt is used. As an example of a transfer roller, it consists of rodding and a conductive elastic layer at least. A conductive elastic layer is made from elastic bodies about volume resistance  $10^6 - 10^{10}$  ohm $\cdot$ cm, such as urethane, EPDM (ethylene propylene diene terpolymer), etc. which distributed conducting materials, such as carbon, and transfer bias is impressed by a transfer bias power source.

[0203]

Next, a photo conductor used in this invention is explained below.

[0204]

As a photo conductor, a photoconductive drum or a sensitization belt with a-Se, CdS, ZnO<sub>2</sub>, OPC (organic photoreceptor), and a photoconduction insulating material layer like a-Si is used suitably.

[0205]

It is preferred to use a photo conductor in which the photo conductor surface is especially constituted considering a macromolecular binding agent as a subject in this invention. For example, when a protective film (protective layer) which made resin a subject is provided on inorganic photo conductors, such as selenium and an amorphous silicon, Or when providing a surface layer which consists of charge transport material and resin as a charge transport layer of an organic photoreceptor of a functional discrete type, a protective layer which made resin a subject may be provided on the surface layer. As a means it to be preferred to have a mold-release characteristic as for these surface layers (or protective layer), and to actually give a mold-release characteristic,

1A low thing of surface energy is used for the resin itself which constitutes a film,

2An additive agent which gives water-repellent \*\* lipophilic property is added,

3A means of \*\* to make into powder state material which has a high mold-release characteristic, and to distribute it, etc. are mentioned. 1As an example of \*\*, introducing functional groups, such as a fluoride content group and a silicone content group, into structure of a constitutional unit of resin is mentioned. 2As an additive agent which gives \*\*\*\*\* \*\* lipophilic property, a surface-active agent is mentioned, for example. 3\*\* -- as a material which has a high mold-release characteristic, a compound, i.e., poly ethylene tetrafluoride, containing a fluorine atom, polyvinylidene fluoride, and fluoridation carbon are mentioned.

[0206]

By these means, an angle of contact over water on the surface of a photo conductor can be not less than 85 degrees, and the transfer nature of a toner and the endurance of a photo conductor can be raised further. As for an angle of contact over water on the surface of a photo conductor, it is preferred that it is not less than 90 degrees. In this invention, it is the above 1. -3 In

\*\*\*\*\*, it is 1. \*\* — it is preferred to make it distribute like to the outermost superficial layer of mold-release characteristic granular materials, such as fluorine-containing resin, and it is preferred especially to use poly ethylene tetrafluoride as a mold-release characteristic granular material.

[0207]

. [ whether a layer which distributed a mold-release characteristic granular material in binder resin is provided in the photo conductor outermost surface in order to make the surface contain these mold-release characteristic granular materials, and ] Or what is necessary is just to make the top layer distribute a mold-release characteristic granular material, if the photo conductor itself is an organic photoreceptor constituted considering resin as a subject, even if it does not newly provide a surface layer. An addition of a mold-release characteristic granular material has preferred 1 – 60 mass % to a surface-layer total amount, and its 2 – 50 mass % is still more preferred. If there are few additions of a mold-release characteristic granular material than 1 mass %, an effect of the transfer nature of a toner and a durability improvement of a photo conductor is insufficient, and since intensity of a protective film will fall or incident light quantity to a photo conductor will fall remarkably if 60 mass % is exceeded, it is not desirable.

[0208]

Measurement of an angle of contact is a place where a free surface of water touches a photo conductor using a dropping-type angle-of-contact meter (for example, angle-of-contact meter CA-X type of Harmony Interface Science), and an angle (angle in an inside of liquid) which an oil level and the photo conductor surface make defines it. The above-mentioned measurement shall be performed at a room temperature (about 21–25 \*\*).

[0209]

Since load to the photo conductor surface is large compared with a method by corona discharge etc. to which a contact electrification method an electrifying means makes charge members contact a photo conductor is a desirable electrifying method in this invention, and an electrifying means does not touch a photo conductor, An improvement effect concerning [ providing a protective layer (protective film) on the surface of a photo conductor ] endurance is remarkable, and is one of the desirable application gestalten.

[0210]

In this invention, since it is preferred to apply a contact electrification method and a contact transfer method, a diameter is used especially effectively [ a photo conductor with a small diameter of 50 mm or less ]. That is, when a path of a photo conductor used in image formation is small, it is for concentration of a pressure [ in / greatly / for curvature to the same linear pressure / a contact part ] to take place easily. Although it is thought that a belt photo conductor also has the same phenomenon, curvature radius of this invention in a transfer section is effective also to an image forming device of 25 mm or less.

[0211]

One of the desirable aspects of a photo conductor used for this invention is explained below. Specifically, a charge generating layer and a lamination type photosensitive layer of structure subsequently laminated in order of a charge transport layer are one of the desirable examples on a conductive base.

[0212]

As a conductive base, metal like aluminum stainless steel, an aluminum alloy, A barrel cylinder and a film of a plastic which has a coated layer by an indium oxide tin oxide alloy, paper which a conductive particle was made to \*\*\*\*, a plastic, and a plastic which has a conductive polymer are used.

[0213]

On these conductive bases, an under-coating layer may be provided for the purpose of protection to adhesive improvement in a photosensitive layer, improvement of coating nature, protection of a base, covering of a defect on a base, improvement of electric charge pouring nature from a base, and an electrical breakdown of a photosensitive layer, etc.

[0214]

An under-coating layer Polyvinyl alcohol, Polly N-vinylimidazole, Polyethylene oxide, ethyl

cellulose, methyl cellulose, a nitrocellulose, It is formed with materials, such as an ethylene-acrylic acid copolymer, a polyvinyl butyral, phenol resin, casein, polyamide, copolyamide, glue, gelatin, polyurethane, and an aluminum oxide. Thickness of an under-coating layer is 0.1-10 micrometers, and is usually about 0.1-3 micrometers preferably.

[0215]

A charge generating layer Azo pigment, phthalocyanine pigment, indigo system paints, Coating of charge generating material like mineral matter, such as perylene system paints, polycyclic quinone system paints, SUKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, thio pyrylium salt, triphenylmethane dye, selenium, and amorphous silicon, is distributed and carried out to suitable binding resin, or it is formed by vacuum evaporation. As binding resin, for example Polycarbonate resin, polyester resin, Polyvinyl butyral resin, polystyrene resin, an acrylic resin, methacrylic resin, phenol resin, silicon resin, an epoxy resin, and vinyl acetate resin are mentioned, and binding resin can be arbitrarily chosen from such wide range resin. Below 80 mass % of quantity of binding resin contained in a charge generating layer is preferred to the whole charge generating layer, and its 0 - 60 mass % is still more preferred. As for thickness of a charge generating layer, 5 micrometers or less are preferred, and its 0.05-2 micrometers are especially preferred.

[0216]

A charge transport layer receives an electric charge career from a charge generating layer under existence of an electric field, and has the function to convey this. A charge transport layer dissolves charge transport material into a solvent with binding resin if needed, and is formed by carrying out coating. Thickness of a charge generating layer is generally 5-40 micrometers. As charge transport material, to a main chain or a side chain, biphenylene, anthracene, Nitrogen ring type compounds, such as a polynuclear aromatic compound, Indore, carbazole, oxadiazole, pyrazoline, etc. which have structures, such as pyrene and phenanthrene, a hydrazone compound, a styryl compound, selenium, a selenium tellurium, amorphous silicon, and a cadmium sulfide are mentioned.

[0217]

As binding resin which distributes these charge transport material, Organic photoconductivity polymer, such as resin, such as polycarbonate resin, polyester resin, polymethacrylic acid ester, polystyrene resin, an acrylic resin, and polyamide resin, poly-N-vinylcarbazole, and polyvinyl anthracene, is mentioned.

[0218]

A protective layer may be provided further separately as a surface layer. as the resin of a protective layer -- a hardening agent of polyester, polycarbonate, an acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, or these resin -- it can be independent, or two or more sorts can be combined, and it can use.

[0219]

In this invention, it is preferred that a latent image formation means which forms an electrostatic latent image in an electrified surface of image support is an image exposure means. As an image exposure means for electrostatic latent image formation, It is not what is limited to a laser-scanning-exposure means to form a digital latent image, Other light emitting devices, such as the ordinary analog image exposure and LED, may be sufficient, and if what is depended on combination, such as a light emitting device, liquid crystal shutters, etc., such as a fluorescent light, can form an electrostatic latent image corresponding to picture information, it will not be cared about.

[0220]

Image support may be an electrostatic recording dielectric etc. In this case, after carrying out primary charging of this dielectric side to predetermined polarity and potential uniformly, electricity is selectively discharged by a discharge means of a discharging needle head, an electron gun, etc., and the target electrostatic latent image is written in and formed.

[0221]

[Example]

Hereafter, although the example of manufacture and an example explain this invention

concretely, this does not limit this invention at all.

[0222]

[Manufacture of magnetic-oxide-of-iron particles]

The surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 and 2 and the magnetic-oxide-of-iron particles 1 were obtained as follows.

[0223]

<Manufacture of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1>

The solution which mixes 1.0% of the weight of sodium silicate by silicon element conversion to 1.0% of the weight of sodium hexametaphosphate and an iron element to a 1.0-1.1-Eq caustic-alkali-of-sodium solution and an iron element by phosphorus element conversion to an iron element, and contains ferrous hydroxide in ferrous sulfate solution was prepared. Air was blown maintaining the pH of solution to around 13, it oxidized at 80-90 \*\*, the magnetic-oxide-of-iron particles generated after oxidation reaction were washed and filtered, and it once took out. At this time, a little hydrous samples were extracted and water content was measured. Next, it is a silane coupling agent, adjusting the pH of re dispersion liquid to about 6, and agitating it enough, after carrying out re dispersion into another drainage system medium, without drying this hydrous sample. 5.0 mass-part (quantity of magnetic particle was calculated as value which subtracted water content from hydrous sample) addition of the  $[n-C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3]$  was carried out to magnetic-oxide-of-iron particles, and coupling processing was performed. And hot air drying of the generated hydrophobic magnetic particle was carried out at backwashing by water, filtration, and 40 \*\*, and crack processing of the particles subsequently condensed a little was carried out. Then, it filtered by supplying agitating this surface treatment magnetic-oxide-of-iron particle in acetone, and agitating one whole day and night. After having supplied agitating this surface treatment magnetic-oxide-of-iron particle in hot water under a nitrogen air current, holding for 3 hours and repeating washing 10 times with filtration and hot water, hot air drying was carried out for three days at 50 \*\*, vacuum drying was carried out at 50 more \*\* one whole day and night, and the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 were obtained.

[0224]

<Manufacture of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 2>

Crack processing as well as manufacture of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 was performed, the washing process after it was skipped, and the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 2 were obtained.

[0225]

<Manufacture of the magnetic-oxide-of-iron particles 1>

Oxidation reaction was advanced like manufacture of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1, the magnetic-oxide-of-iron particles generated after oxidation reaction were dried after washing and filtration, without performing a surface treatment, crack processing of the condensed particles was carried out, and the magnetic-oxide-of-iron particles 1 were obtained.

[0226]

[Manufacture of magnetic toner]

<Manufacture of magnetic toner A>

The drainage system medium which adds gradually  $CaCl_2$  solution 67 mass part of 1.0M to ion-exchange-water 292 mass part, and contains  $Ca_3(PO_4)_2$  in it after supplying  $Na_3PO_4$  solution 46 mass part of 1.0M and warming at 80 \*\* was obtained.

スチレン	8 2 質量部
2-エチルヘキシルアクリレート	1 8 質量部
飽和ポリエステル樹脂	1 5 質量部
不飽和ポリエステル樹脂	2 質量部
スチレン/n-ブチルアクリレート/アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体	5 質量部
表面処理磁性酸化鉄粒子 1	9 0 質量部

[0227]

Dispersion mixing of the above-mentioned formula was uniformly carried out using attritor (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), and the monomer composition was obtained. This monomer composition was warmed at 80 \*\*, addition mixing of the ester wax 15 mass part whose endothermic peak temperature in differential thermal analysis is 80 \*\* was carried out there, and benzoyl peroxide 8 mass part was dissolved in this as a polymerization initiator.

[0228]

The above-mentioned monomer composition was thrown in in said drainage system medium, and under 80 \*\* and N<sub>2</sub> atmosphere, at 10,000 rpm, it agitated for 10 minutes and corned in TK type homomixer (special opportunity-ized Industry). Agitating by a paddle impeller after that, it was made to react at 80 \*\* for 4 hours, and anhydrous-sodium-carbonate 4 mass part was added in the system. Then, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 4 hours (the pH of the suspension after the end of distillation was 10.5).

[0229]

Suspension was cooled after the end of distillation and alkaline suspension was filtered. Subsequently, rinsing of particle toner was repeated 3 times and the hydrous magnetic toner particle was obtained. Then, under churning, this particle toner was supplied to methanol 1000 mass part, and was heated, and it flowed back for 3 hours. Filtration was performed after cooling suspension, this particle toner was rinsed 3 times, and it supplied, agitating this particle toner in water 1000 80 \*\* mass part further, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 5 hours.

[0230]

Filtration of suspension was performed after cooling and the above-mentioned hydrous magnetic toner particle was rinsed 5 times. Then, this particle toner was supplied agitating in dilute hydrochloric acid (pH 1.0) of bottom of room temperature 1000 mass part, and churning was continued for 3 hours. This suspension was filtered and this particle toner was rinsed 5 times. Then, hot air drying of this hydrous magnetic toner particle was carried out for five days at 50 \*\*, and with a volume average particle diameter of 7.2 micrometers magnetic toner particle A was obtained.

[0231]

100 mass parts of this magnetic toner particle A, and 7 nm of number average particle diameters processed by silicone oil after processing the surface by hexamethyldisilazane, After mixing hydrophobic silica pulverized coal 3 mass part of BET250m<sup>2</sup>/g with a Henschel mixer (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), vacuum drying was performed for three days at 50 \*\*, and magnetic toner A was obtained. The physical properties of magnetic toner A are shown in Table 1.

[0232]

<Manufacture of magnetic toner B>

After mixing a magnetic toner particle and an external additive with a Henschel mixer, magnetic toner B was prepared like manufacture of magnetic toner A except not performing vacuum

drying. The physical properties of magnetic toner B are shown in Table 1.

[0233]

<Manufacture of magnetic toner C>

Magnetic toner C was prepared like manufacture of magnetic toner B except not flowing back but heating methanol at 30 \*\*. The physical properties of magnetic toner C are shown in Table 1.

[0234]

<Manufacture of magnetic toner D>

Magnetic toner D was prepared like manufacture of magnetic toner C except having changed the decompression degree at the time of distillation into -40KPa from -50KPa. The physical properties of magnetic toner D are shown in Table 1.

[0235]

<Manufacture of magnetic toner E>

Magnetic toner E was prepared like manufacture of magnetic toner D except replacing with the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1, and using the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 2. The physical properties of magnetic toner E are shown in Table 1.

[0236]

<Manufacture of magnetic toner F>

Magnetic toner F was obtained like manufacture of magnetic toner D except making the amount of the ester wax used into 0.4 mass parts. The physical properties of magnetic toner F are shown in Table 1.

[0237]

<Manufacture of magnetic toner G>

Magnetic toner G was obtained like manufacture of magnetic toner D except making the amount of the ester wax used into 51 mass parts. The physical properties of magnetic toner G are shown in Table 1.

[0238]

<Manufacture of magnetic toner H>

It replaced with ester wax and magnetic toner H was obtained for the low-molecular-weight polyethylene wax whose endothermic peak temperature in differential thermal analysis is 110 \*\* like manufacture of magnetic toner D except \*\*\*\* for 15 mass parts. The physical properties of magnetic toner H are shown in Table 1.

[0239]

<Manufacture of magnetic toner I>

Magnetic toner I was obtained like manufacture of magnetic toner D except making the amount of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 used into 50 mass parts. The physical properties of magnetic toner I are shown in Table 1.

[0240]

<Manufacture of magnetic toner J>

Magnetic toner J was obtained like manufacture of magnetic toner D except making the amount of the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 used into 150 mass parts. The physical properties of magnetic toner J are shown in Table 1.

[0241]

<Manufacture of magnetic toner K>

The propylene oxide addition 369.5g of bisphenol A, the ethyleneoxide addition 146.4g of bisphenol A, The terephthalic acid 126.0g, the dodecenyl succinic acid 40.2g, and 77.7 g of trimellitic anhydride are put into 4 mouth flask glass [ 2 l. of ], You attached the thermometer, the rabble made from stainless steel, the capacitor, and the nitrogen introducing pipe, and made it react at 220 \*\* under a nitrogen air current in a mantle heater. The degree of polymerization ended the reaction, when it pursued from the softening temperature based on ASTM E28-67 and softening temperature amounted to 110 \*\*. Reprecipitation refined this polyester after that and vacuum drying was carried out for three days at 50 \*\*.

[0242]



Next, styrene 65 mass part, 2-ethylhexyl acrylate 35 mass part, Divinylbenzene (not less than 99% of purity) 0.25 mass part, ester wax 15 mass part of 80 \*\* of endothermic peaks, The polyester resin which compounded the surface treatment magnetic-oxide-of-iron particles 1 above to 108 mass parts Ten mass parts, Negative charge controlling agent (Cr compounds of monoazo color system) 2 mass part and benzoyl peroxide 5 mass part were added, and it supplied to attritor, and distributed at 10 \*\* for 5 hours, and the polymerization nature constituent was obtained.

[0243]

Subsequently, the aforementioned polymerization nature constituent 212.3g was added to the aqueous colloidal solution 650g of tricalcium phosphate 4 mass % beforehand prepared to 2-l. glass separable flasks, and it corned for 2 minutes at the number of rotations of 10000 rpm at the room temperature using TK homomixer.

[0244]

Next, it covered with 4 mouth glass lids, the flowing-back condenser tube, the thermometer, the nitrogen introducing pipe, and the rabble made from stainless steel were attached, and it installed into the electric heat mantle heater. Continuing churning under nitrogen, temperature up was carried out to 80 \*\* as the 1st step of polymerization, the reaction was performed for 5 hours, and it was considered as the seed particle child. This was cooled to the room temperature and precursor particles were obtained. Next, styrene 13 mass part prepared with the ultrasonic oscillation machine in the drainage system suspension of these precursor particles, 2-ethylhexyl acrylate 7 mass part, benzoyl peroxide 1 mass part, The water emulsion which consists of divinylbenzene (not less than 99% of purity) 0.10 mass part, sodium-lauryl-sulfate 0.1 mass part, sodium carbonate 10 mass part, and water 20 mass part was dropped, and this precursor particle was swollen. Then, continuing churning under nitrogen, you carried out temperature up and made it react to 85 \*\* as the 2nd step of polymerization for 10 hours. Then, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 4 hours (the pH of the suspension after the end of distillation was 10.5).

[0245]

Suspension was cooled after the end of distillation and alkaline suspension was filtered. Subsequently, rinsing of particle toner was repeated 3 times and hydrous magnetic toner was obtained. Then, under churning, this particle toner was supplied to methanol 1000 mass part, and was heated, and it flowed back for 3 hours. Filtration was performed after cooling suspension, this particle toner was rinsed 3 times, and it supplied, agitating this particle toner in 1000 copies of 80 \*\* water further, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 5 hours.

[0246]

Filtration of suspension was performed after cooling and the above-mentioned hydrous magnetic toner particle was rinsed 5 times. Then, this particle toner was supplied agitating in dilute hydrochloric acid (pH 1.0) of bottom of room temperature 1000 mass part, and churning was continued for 3 hours. This suspension was filtered and this particle toner was rinsed 5 times. Then, hot air drying of this particle toner was carried out for five days at 50 \*\*, and with a volume average particle diameter of 7.6 micrometers magnetic toner particle K was obtained.

[0247]

After mixing 100 mass parts of this magnetic toner particle K, and hydrophobic silica pulverized coal 3 mass part used on the occasion of manufacture of magnetic toner A with a Henschel mixer (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), vacuum drying was performed for three days at 50 \*\*, and magnetic toner K was obtained. The physical properties of magnetic toner K are shown in Table 1.

[0248]

<Manufacture of magnetic toner L>

The drainage system medium which adds gradually CaCl<sub>2</sub> solution 67 mass part of 1.0M to ion-exchange-water 292 mass part, and contains Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in it after supplying Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution 46 mass part of 1.0M and warming at 80 \*\* was obtained.

Styrene 82 mass parts  
2-ethylhexyl acrylate 18 mass parts  
Saturated polyester resin Five mass parts  
Divinylbenzene (55% of purity) 0.5 mass part  
Negative charge controlling agent (Cr compounds of a monoazo color system) Two mass parts  
Magnetic-oxide-of-iron particles 190 mass parts

[0249]

Dispersion mixing of the above-mentioned formula was uniformly carried out using attritor (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), and the monomer composition was obtained. This monomer composition was warmed at 80 \*\*, addition mixing of the ester wax 15 mass part whose endothermic peak temperature in differential thermal analysis is 80 \*\* was carried out there, and benzoyl peroxide 8 mass part was dissolved in this as a polymerization initiator.

[0250]

The above-mentioned monomer composition was thrown in in said drainage system medium, and under 80 \*\* and N<sub>2</sub> atmosphere, at 10,000 rpm, it agitated for 10 minutes and corned in TK type homomixer (special opportunity-ized Industry). Agitating by a paddle impeller after that, it was made to react at 80 \*\* for 4 hours, and anhydrous-sodium-carbonate 4 mass part was added in the system. Then, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 4 hours. Suspension was cooled after the end of distillation and alkaline suspension was filtered. Subsequently, rinsing of particle toner was repeated 3 times and hydrous magnetic toner was obtained. This particle toner was added underwater, it was considered as suspension, dilute hydrochloric acid was added, and it was referred to as pH 1.0, and agitated for 3 hours. This suspension was filtered and this particle toner was rinsed 5 times. Then, hot air drying of this particle toner was carried out for five days at 50 \*\*, and with a volume average particle diameter of 8.2 micrometers magnetic toner particle L was obtained.

[0251]

100 mass parts of this magnetic toner particle L and hydrophobic silica pulverized coal 3 mass part used on the occasion of manufacture of magnetic toner A were mixed with the Henschel mixer (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), and magnetic toner L as a comparative example was obtained. The physical properties of magnetic toner L are shown in Table 1.

[0252]

<Manufacture of magnetic toner M>

Magnetic toner M as a comparative example was obtained like manufacture of magnetic toner L except not adding anhydrous sodium carbonate. The physical properties of magnetic toner M are shown in Table 1.

[0253]

<Manufacture of magnetic toner N>

Magnetic toner N as a comparative example was obtained like manufacture of magnetic toner M except having used 2,2-azobisisobutyronitrile instead of benzoyl peroxide. The physical properties of magnetic toner N are shown in Table 1.

[0254]

<Manufacture of magnetic toner O>

Xylene 200 mass part was put into the reaction vessel, and temperature up was carried out to flowing-back temperature. Solution polymerization was completed under xylene flowing back in 7 hours after dropping the mixed liquor of styrene 82 mass part, 2-ethylhexyl acrylate 18 mass part, and di-t-butyl peroxide 3.0 mass part at this, and the low-molecular-weight resin solution was obtained.

[0255]

On the other hand, styrene 82 mass part, 2-ethylhexyl acrylate 18 mass part, t-butylperoxy2-ethylhexanoate 2 mass part, polyvinyl alcohol 0.2 mass part, and degassed water 200 mass part were mixed, and suspension distribution was carried out. The above-mentioned suspension dispersed solution was heated, under a nitrogen atmosphere, it held at 80 \*\* for 24 hours, the polymerization was completed, and the amount resin of polymers was obtained.

[0256]

This amount resin of polymers 25 mass part was supplied in the solution at the time of the end of solution polymerization containing the low-molecular-weight resin 75 aforementioned mass part, and it mixed by making it dissolving thoroughly into a solvent, and after that, the solvent was distilled off and binding resin (1) was obtained.

[0257]

When this binding resin (1) was analyzed, as for 9000 and the amount side peak molecular weight of polymers, 400000 and the number average molecular weight ( $M_n$ ) of 870000 and weight average molecular weight ( $M_w$ ) were [ low-molecular-weight side peak molecular weight ] 52000.

Binding resin (1) 100 mass parts

Saturated polyester resin 15 mass parts

Negative charge controlling agent (Cr compounds of a monoazo color system) Two mass parts

Magnetic-oxide-of-iron particles 1 90 mass parts

Ester wax used by manufacture of magnetic toner A 15 mass parts

[0258]

The above-mentioned material was mixed with the blender, melt kneading was carried out by the biaxial extruder heated at 140 \*\*, coarse grinding of the cooled kneaded material was carried out with the hammermill, pneumatic elutriation of the pulverizing thing obtained after pulverizing with the jet mill in the coarse-grinding thing was carried out, and with a volume average particle diameter of 7.6 micrometers magnetic toner particle N was obtained. The mixture which added hydrophobic silica 3 mass part used to 100 mass parts of this magnetic toner particle N on the occasion of manufacture of magnetic toner A was mixed with the Henschel mixer, and magnetic toner O as a comparative example was prepared. The physical properties of magnetic toner O are shown in Table 1.

[0259]

<Manufacture of magnetic toner P>

In manufacture of magnetic toner O, particle toner was obtained with the same technique except pulverizing a coarse-grinding thing with a turbo mill (made by a turbo industrial company). With a volume average particle diameter of 7.6 micrometers magnetic toner particle [ by which conglomeration processing was carried out ] P was obtained using the shock type surface treatment device (treatment temperature of 50 \*\*, rotary processing braid peripheral-speed 90 m/s) after that.

[0260]

Next, the mixture which added hydrophobic silica 3 mass part used on the occasion of manufacture of magnetic toner A was mixed with the Henschel mixer to 100 mass parts of obtained magnetic toner particle P which was conglobated, and magnetic toner P as a comparative example was prepared. The physical properties of magnetic toner P are shown in Table 1.

[0261]

As for the intensity of magnetization in magnetic field 79.6 kA/m of the obtained magnetic toner, 18.3Am<sup>2</sup>/kg, and magnetic toner J of magnetic toner I is 36.2Am<sup>2</sup>/kg.

Each of other magnetic toner was 26 - 30Am<sup>2</sup>/kg.

[0262]

[Table 1]

磁性トナー	トナーの製法	トナーの重量平均径	円形度	レート円形度	X(ppm)	Y(ppm)	Y/X	B/A	D/C≤0.02の割合	使用した磁性酸化鉄粒子と部数	フッガスの吸熱温度と使用量
A	重合法	7.2	0.985	1.00	28	96	3.4	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
B	重合法	7.2	0.985	1.00	72	162	2.3	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
C	重合法	7.2	0.985	1.00	95	182	1.9	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
D	重合法	7.2	0.985	1.00	142	240	1.7	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
E	重合法	7.2	0.985	1.00	190	310	1.6	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 2/90 質量部	80°C/15 質量部
F	重合法	7.2	0.988	1.00	114	210	1.8	0.0001	76%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/0.4 質量部
G	重合法	6.8	0.990	1.00	166	264	1.6	0.0001	80%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/51 質量部
H	重合法	7.8	0.971	1.00	163	255	1.6	0.0001	78%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
I	重合法	7.1	0.989	1.00	116	189	1.6	0.0001	62%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/50 質量部	80°C/15 質量部
J	重合法	7.8	0.975	1.00	171	260	1.5	0.0008	92%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/150 質量部	80°C/15 質量部
K	重合法/ レート重合	7.6	0.972	1.00	195	375	1.9	0.0000	0%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
L	重合法	8.2	0.971	1.00	220	420	1.9	0.0041	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
M	重合法	8.2	0.971	1.00	360	940	2.6	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
N	重合法	8.0	0.972	1.00	320	1260	3.9	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
O	粉碎法	7.6	0.945	0.96	620	752	1.2	0.0019	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部
P	粉碎法/ 熱球形成	7.6	0.962	0.97	600	750	1.3	0.0011	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80°C/15 質量部

[0263]

[Manufacture of a photo conductor]

&lt;Manufacture of the photo conductor A&gt;

As a photo conductor, an aluminum cylinder 30 mm in diameter was used as the base. To this, the layer of composition as shown in drawing 3 was laminated by dip coating one by one, and the photo conductor A was produced to it (as for a conductive layer and 23, 21 are [ a charge generating layer and 25 ] charge transport layers an under-coating layer and 24 an aluminum base and 22 among drawing 3.).

- (1) The 1st layer is an electric conduction enveloping layer (conductive layer), and makes a subject what distributed the powder of tin oxide and titanium oxide to phenol resin. 15 micrometers of thickness.
- (2) The 2nd layer is an under-coating layer and makes denaturation nylon and copolyamide a subject. 0.6 micrometer of thickness.
- (3) The 3rd layer is a charge generating layer and makes a subject what distributed the azo pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin. 0.6 micrometer of thickness.
- (4) The 4th layer is a charge transport layer and makes a subject what dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin (molecular weight 20,000 by the Ostwald viscosity method) with the mass ratio of 8:10, Furthermore, 10 mass % addition of a poly ethylene tetrafluoride granular material (volume average particle diameter of 0.2 micrometer) was done to the total solid content, and it distributed uniformly. 25 micrometers of thickness. The angle of contact over water was 95 degrees.

[0264]

As for measurement of the angle of contact, Harmony Interface Science and an angle-of-contact meter CA-X type were used for the device using pure water.

[0265]

[Image formation using magnetic toner]

(Examples 1-11 and comparative examples 1-5)

As an image forming device, "LBP-1760" (made by Canon) was converted and what is shown in general in drawing 1 was used.

[0266]

The photo conductor A (organic photoreceptor (OPC) drum) was used for the photoconductive drum 1 as image support. The charged roller 5 which distributed conductive carbon to this photoconductive drum 1, and was covered with Nylon as charge members is made to contact (contact pressure 60 g/cm), the bias which superimposed volts alternating current 2.0kVpp on direct-current-voltage-680Vdc is impressed, and the photoconductive drum 1 top is charged uniformly. An electrostatic latent image is formed by exposing an image region by the laser beam 7 after electrification. It was referred to as dark space potential  $V_d = -680V$  and bright section potential  $V_L = -170V$  at this time.

[0267]

As toner support, about 6 micrometers of thickness of the following composition, and a JIS arithmetical-mean-deviation-of-profile (Ra) 0.7 micrometer resin layer, The developing sleeve 2 in which the surface was formed on the aluminum cylinder with a diameter of 16 mm which carried out the blast was used, and 1.2 mm in thickness and the braid made of silicone rubber of 0.5 mm of free length were made to contact with the linear pressure of 19.6 N/m (20 g/cm) as developing magnetic pole 90mT (900 gauss) and a toner regulating member. The gap of the photo conductor 100 and the developing sleeve 2 was 290 micrometers.

Phenol resin 100 mass parts

Graphite (volume average particle diameter of about 7 micrometers) 90 mass parts

Carbon black Ten mass parts

[0268]

Subsequently, what superimposed the direct current voltage of -480V and the volts alternating current of the frequency of 2000 Hz and the voltage 1600V between peaks was used as developing bias. Peripheral speed of the developing sleeve was made into 110% of speed (110 mm/s) to photo conductor peripheral speed (100 mm/s) in the forward direction.

[0269]

the transfer roller 3 (it is the product made of ethylene-propylene rubber which distributed conductive carbon.) like drawing 4 as a transfer means Volume resistance value  $1 \times 10^8$  ohm-cm of the conductive elastic layer 31, the surface rubber hardness of 24 degrees, 20 mm in diameter, and contact pressure 59 N/m (60 g/cm) were made into uniform velocity to photo conductor peripheral speed (100 mm/(sec)), and transfer bias was taken as the direct current

voltage of 1.5 kV.

[0270]

As a fixing means, the anchorage device of the method which carries out heat pressing fixing with a heater via a film without the oil application function of LBP-1760 was used. At this time, the pressurizing roller used what has a surface layer of fluororesin, and the diameter of the roller was 30 mm. Fixing temperature set 190 \*\* and nip width as 7 mm.

[0271]

First in [ use magnetic toner A-K and the magnetic toner L-P for comparison as a developer, and ] the bottom of ordinary temperature and normal-relative-humidity (25 \*\*, 60%RH) environment, The image pattern which consists only of longitudinal lines of 5% of a printing face product ratio at the print-out speed for 16-sheet/(A4 size) Intermittent mode. (That is, whenever it prints out one sheet, a development counter is stopped for 10 seconds, and) The print-out examination of 200 sheets was done in the mode in which degradation of a toner is promoted by the preliminary operation of the developer at the time of a reboot (the solid black image pattern of 100% of a printing face product ratio and the solid white image pattern of 0% of the printing face product ratio were printed out every 50 sheets.). Next, after neglecting the image forming device which set the process cartridge under an elevated temperature and highly humid (32 \*\*, 85%RH) environment for three days, the image output test of 200 sheets was done like the bottom of ordinary temperature and normal-relative-humidity environment. The paper of 80 g/m<sup>2</sup> was used as a transfer material.

Evaluation was performed as follows. An evaluation result is summarized in Table 2 and Table 3.

[0272]

[Evaluation of a print-out picture]

1) Image concentration

The average value was computed by copy density having measured the relative concentration to the print-out picture of the blank space of 0.00, respectively, and Macbeth reflection density meter RD918 (made in Macbeth) estimated the solid black print-out picture of the 50th sheet, the 100th sheet, and the 200th sheet as follows.

A: It is very fitness (1.40 or more).

B: Fitness (1.35 to less than 1.40)

C: Usually (1.20 to less than 1.35)

D: It is bad (less than 1.20).

[0273]

2) Fogging

From the difference of the whiteness degree of blank space, and the whiteness degree of a transfer paper, the average value was computed by having measured fogging concentration (%), respectively, and the 51st sheet, the 101st sheet, and the solid white print-out picture of the 151st sheet were evaluated as follows. Fogging concentration was measured in "RIFUREKUTO meter" (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.).

A: It is very fitness (less than 1.5%).

B: Fitness (not less than 1.5%, less than 2.5%)

C: Usually (not less than 2.5%, less than 4.0%)

D: It is bad (not less than 4.0%).

[0274]

3) Transfer nature

Take the transfer residual toner on the photo conductor at the time of solid black image formation of the 200th sheet on a miler tape, and it is stripped off, The numerical value which deducted the Macbeth concentration of what stuck only the miler tape in the paper from the Macbeth concentration of what stuck the stripped-off miler tape in the paper was measured, and it evaluated as follows.

A: It is very fitness (less than 0.05).

B: Fitness (0.05 to less than 0.1)

C: Usually (0.1 to less than 0.2)

D: It is bad (0.2 or more).

[0275]

4) Fixability

About the print-out picture of the 150th sheet, the load of 50 g/cm<sup>2</sup> was applied with the 50th sheet, rubbing of the fixed image was carried out in gentle thin paper, the decreasing rate (%) of the image concentration (Macbeth concentration) in rubbing order was computed, the average value was calculated, and it evaluated as follows.

A: It is very fitness (less than 5%).

B: Fitness (5% - less than 10%)

C: Usually (10% - less than 20%)

D: It is bad (not less than 20%).

[0276]

[Matching evaluation with an image forming device]

1) Matching with a sleeve

Viewing estimated the crack of a sleeve surface, the generation state of adherence of residual toner, and the influence on a print-out picture after print-out test termination.

A: Ungenerated.

B: Generating of a crack is seen slightly.

C: There are adherence and a crack.

D: There is much adherence.

[0277]

2) Matching with a photo conductor

Viewing estimated the crack of the photo conductor drum surface, the generation state of adherence of residual toner, and the influence on a print-out picture after print-out test termination.

A: Ungenerated.

B: Generating of a crack is seen slightly.

C: There are adherence and a crack.

D: There is much adherence.

[0278]

3) Matching with a fixing assembly

Viewing estimated the crack on the surface of a fixing film, and the adherence situation of residual toner after print-out test termination.

A: Ungenerated.

B: Adherence is seen slightly.

C: There are adherence and a crack.

D: There is much adherence.

[0279]

[Table 2]

常温常湿	磁性ナ-	画像濃度	か'リ	転写生	定着性	スリ-との マツシグ	感光体との マツシグ	定着器との マツシグ
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	A	A	B	B	A
5	E	A	B	B	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	B	B
8	H	A	B	A	C	B	B	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	A	C	C	B	B
11	K	C	C	B	C	B	B	B
比較例 1	L	C	C	C	D	D	D	D
2	M	C	C	C	D	D	D	D
3	N	D	D	C	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	C	D	C	D	D	D	D

[0280]

[Table 3]



高温高湿	磁性トナー	画像濃度	糊り	転写性	定着性	スリプとのマッティング	感光体とのマッティング	定着器とのマッティング
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	B	A	B	B	A
5	E	A	C	C	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	C	B
8	H	A	B	A	C	B	C	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	B	C	C	B	B
11	K	C	C	C	C	C	C	B
比較例 1	L	D	D	D	D	D	D	D
2	M	D	D	D	D	D	D	D
3	N	D	D	D	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	D	D	D	D	D	D	D

[0281]

[Manufacture of nonmagnetic toner]

&lt;Manufacture of nonmagnetic toner Q&gt;

Copper-phthalocyanine 10 mass part was supplied to hot water 200 mass part, and was boiled for 5 hours. Then, after it filtered the copper phthalocyanine and hot water fully washed, hot air drying was carried out for two days at 40 \*\*.

[0282]

The drainage system medium which adds gradually  $\text{CaCl}_2$  solution 67 mass part of 1.0M to ion-exchange-water 292 mass part, and contains  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in it on the other hand after supplying  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution 46 mass part of 1.0M and warming at 80 \*\* was obtained.

Styrene 82 mass parts

2-ethylhexyl acrylate 18 mass parts

Saturated polyester resin Two mass parts

Unsaturated polyester resin 0.5 mass part

The above-mentioned copper phthalocyanine Six mass parts

[0283]

Dispersion mixing of the above-mentioned formula was uniformly carried out using attritor (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), and the monomer composition was obtained. This monomer composition was warmed at 80 \*\*, addition mixing of the ester wax 15 mass part whose endothermic peak temperature in differential thermal analysis is 80 \*\* was carried out

there, and benzoyl peroxide 8 mass part was dissolved in this as a polymerization initiator.

[0284]

The above-mentioned monomer composition was thrown in in said drainage system medium, and under 80 \*\* and N<sub>2</sub> atmosphere, at 10,000 rpm, it agitated for 10 minutes and corned in TK type homomixer (special opportunity-ized Industry). Agitating by a paddle impeller after that, it was made to react at 80 \*\* for 4 hours, and anhydrous-sodium-carbonate 4 mass part was added in the system. Then, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 4 hours (the pH of the suspension after the end of distillation was 10.5).

[0285]

Suspension was cooled after the end of distillation and alkaline suspension was filtered.

Subsequently, rinsing of particle toner was repeated 3 times and hydrous nonmagnetic toner was obtained. Then, under churning, this particle toner was supplied to methanol 1000 mass part, and was heated, and it flowed back for 3 hours. Filtration was performed after cooling suspension, this particle toner was rinsed 3 times, and it supplied, agitating this particle toner in water 1000 80 \*\* mass part further, the inside of a system was decompressed to -50KPa, and distillation was performed for 5 hours. Filtration of suspension was performed after cooling and this particle toner was rinsed 5 times. Then, this particle toner was supplied agitating in dilute hydrochloric acid (pH 1.0) of bottom of room temperature 1000 mass part, and churning was continued for 3 hours. This suspension was filtered and this particle toner was rinsed 5 times. Then, hot air drying of this particle toner was carried out for five days at 50 \*\*, and with a volume average particle diameter of 7.2 micrometers nonmagnetic toner particle Q was obtained.

[0286]

100 mass parts of this nonmagnetic toner particle Q, and 7 nm of number average particle diameters processed by silicone oil after processing the surface by hexamethyldisilazane, After mixing hydrophobic silica pulverized coal 3 mass part of BET250m<sup>2</sup>/g with a Henschel mixer (Mitsui 3 Pond Chemical engineering machine), vacuum drying was performed for three days at 50 \*\*, and nonmagnetic toner Q was obtained.

[0287]

When observed by TEM which mentioned above the fault plane of this nonmagnetic toner particle Q, the particle toner which the copper phthalocyanine has exposed to the surface was not seen. The physical properties of nonmagnetic toner Q are shown in Table 4.

[0288]

<Manufacture of nonmagnetic toner R>

Binding resin (1) used by manufacture of magnetic toner O 100 mass parts

Saturated polyester resin Two mass parts

Copper phthalocyanine (a commercial thing is used as it is) Six mass parts

Ester wax used by manufacture of nonmagnetic toner Q 15 mass parts

[0289]

The above-mentioned material was mixed with the blender, melt kneading was carried out by the biaxial extruder heated at 140 \*\*, coarse grinding of the cooled kneaded material was carried out with the hammermill, and the coarse-grinding thing was pulverized with the turbo mill (made by a turbo industrial company). Then, with a volume average particle diameter of 7.6 micrometers nonmagnetic toner particle [ by which conglomeration processing was carried out ] R was obtained using the shock type surface treatment device (treatment temperature of 50 \*\*, rotary processing braid peripheral-speed 90 m/s).

[0290]

Next, the mixture which added hydrophobic silica 3 mass part used on the occasion of manufacture of nonmagnetic toner Q was mixed with the Henschel mixer to 100 mass parts of obtained nonmagnetic toner particle R, and nonmagnetic toner R as a comparative example was prepared.

[0291]

When observed by TEM which mentioned above the fault plane of this nonmagnetic toner particle R, the copper phthalocyanine was exposed to the surface of almost all particle toner. The

physical properties of nonmagnetic toner R are shown in Table 4.

[0292]

[Table 4]

非磁性性トナー	トナーの製法	トナーの重量平均径	円形度	モット円形度	X(ppm)	Y(ppm)	Y/X	ワックスの吸熱ピーク温度と使用量
Q	重合法	7.2	0.985	1.00	42	123	2.9	80°C/15 質量部
R	粉碎法/ 熱球形化	7.6	0.962	0.97	860	1200	1.4	80°C/15 質量部

[0293]

[Image formation using nonmagnetic toner]

(Example 12 and the comparative example 6)

As an image forming device, the commercial color copying machine "PIXEL L" (made by Canon) was used by single color mode, and it evaluated as follows, using nonmagnetic toner P and nonmagnetic toner Q as a developer.

[0294]

In [ fill up a process cartridge with nonmagnetic toner first, and ] the bottom of ordinary temperature and normal-relative-humidity (25 \*\*, 60%RH) environment, The print-out examination of 200 image patterns which consist only of longitudinal lines of 5% of a printing face product ratio was done (the solid image pattern of 100% of a printing face product ratio and the solid white image pattern of 0% of the printing face product ratio were printed out every 50 sheets.). Next, after neglecting the image forming device which set the process cartridge under an elevated temperature and highly humid (32 \*\*, 85%RH) environment for three days, the image output test of 200 sheets was done like the bottom of ordinary temperature and normal-relative-humidity environment. The paper of 75 g/m<sup>2</sup> was used as a transfer material.

[0295]

It evaluated like Examples 1-11 and the comparative examples 1-5. A result is shown in Table 5 and Table 6.

[0296]

[Table 5]

常温常湿	非磁性トナー	画像濃度	かぶり	転写生	定着性	スリーブとの マツチング	感光体との マツチング	定着器との マツチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	C	D	C	C	C	D	D

[0297]

[Table 6]

高温高湿	非磁性トナー	画像濃度	かぶり	転写生	定着性	スリーブとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	D	D	D	C	D	D	D

[0298]

## [Effect of the Invention]

According to this invention, the stable image concentration is maintained, and it realizes over a long period of time, without accompanying the high-definition image formation excellent in fixability by a bad smell unpleasant at the time of wear of members, such as a photo conductor, or print-out.

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline lineblock diagram of the image forming device which carries out one embodiment of the image formation method of this invention.

[Drawing 2] They are a photoconductive drum of the image forming device of drawing 1, and an enlarged drawing of a developing sleeve.

[Drawing 3] It is a cross section showing the composition of the photo conductor A used in the example of this invention.

[Drawing 4] It is a cross section showing the composition of the transfer means used in the example of this invention.

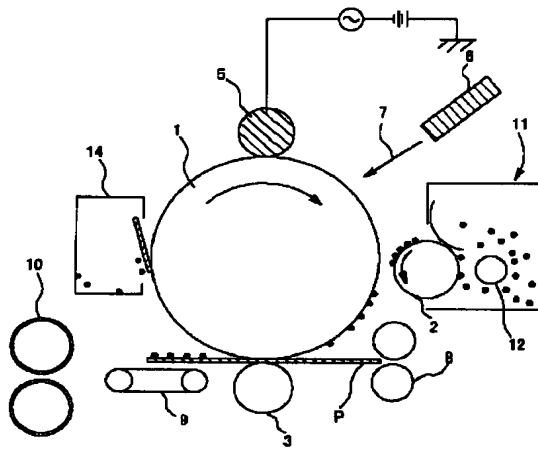
## [Description of Notations]

- 1 Photo conductor
- 2 Developing sleeve
- 3 Transfer roller
- 4 Cleaner

5 Charged roller  
6 Laser beam scanner  
7 Laser beam  
8 Feed roller  
9 Transportation belt  
10 Anchorage device  
11 Developer  
12 Stirring member  
13 Elastic blade  
14 Magnet roller  
21 Aluminum base  
22 Conductive layer  
23 Under-coating layer  
24 Charge generating layer  
25 Charge transport layer  
31 Conductive elastic layer

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention]

This invention relates to the image formation method using the dry type toner used for the image formation method like a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, and a toner jet process, and this dry type toner.

[0002]

---

[Translation done.]